

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СВС-МАТЕРИАЛОВ

Т.И. ИГНАТЬЕВА, канд. хим. наук

По структуре, свойствам, химической стойкости СВС-материалы отличаются от известных материалов, даже имеющих с ними одинаковый химический состав, но полученных другими способами.

Одна из основных задач в исследовании синтеза СВС-продуктов заключается в установлении зависимостей между химическим и фазовым составами продуктов, с одной стороны, и составом шихты и условиями горения – с другой, что необходимо для оптимизации условий синтеза в целях получения однофазных продуктов с минимальным содержанием примесей. В итоге было выявлено многообразие ситуаций, в которых возможны и пространственная неоднородность, и сильное недогорание, и многофазность продукта, и изменение примесного состава. Получение качественного продукта – тонкая исследовательская задача.

Для выявления возможностей практического использования целевых продуктов СВС необходима их полная аттестация, включающая в себя химический анализ на содержание не только основных компонентов, но и примесей, влияющих на свойства синтезированных материалов. Важное отличие СВС от традиционных методов порошковой металлургии – возможность самоочистки от примесей. Содержание основного вещества в СВС-порошках обычно составляет от 99,0 до 99,5% (масс.), что значительно выше, чем у их аналогов, полученных другими методами. Дан-

ный факт требует применения тонких методов анализа, позволяющих определять микроколичества примесных элементов, большой тщательности в его проведении.

Все сказанное указывает на важную роль химического анализа в развитии СВС-технологии. Большой набор объектов анализа (карбиды, нитриды, карбонитриды, бориды, силициды, композитные материалы, сложные оксиды, интерметаллические соединения), повышенная требовательность к установлению стехиометрии основных компонентов, к определению содержания примесных элементов и соединений обуславливают применение как современных физико-химических методов: атомно-абсорбционной спектроскопии, спектрофотометрии, потенциометрии, кулонометрии, так и классических методов «мокрой химии»: комплексонометрического, кислотно-основного, окислительно-восстановительного титрования, гравиметрии.

### Разложение СВС-материалов

Первый этап химического анализа – это разложение соединения и перевод его в раствор без остатка и без потерь для дальнейшего определения содержания металлов, бора и кремния в СВС-продуктах (основы и примесей). Данная стадия часто является наиболее длительной в процессе анализа из-за высо-

Таблица 1

**Способы разложения СВС-порошков и переводение их в раствор**

Анализируемый материал	Условия разложения
Нитриды: $AlN$ ; $Si_3N_4$ ; $BN$ ; $BN-SiO_2$ ; $BN-SiC$ Карбиды: $SiC$ ; $B_4C$ ; $WC$ ; $MoC$ ; $TiC$ Бориды: $TiB_2$ ; $ZrB_2$ ; $(Ti, Cr)B_2$ ; $BN-TiB_2$ Силициды: $MoSi_2$ ; $TiSi_2$	Сплавление со щелочью в присутствии окислителя
Композитные материалы: $(Ti, Cr)C - Me$ ; $(Ti, Cr)C$ ; $(Ti, W)C$ ; $(Ti, Mo, W)C - Me$ ; $TiC - TiB_2$ ; $(Ti, Cr)B_2 - Me$	Предварительная обработка кислотами, затем сплавление с $KOH$
Карбиды: $Cr_3C_2$ ; $Cr_3C_2 - Me$ ; $(Ti, Cr)C$ ; $(Ti, W)C$ ; $(Ti, Cr)C - Me$ Сложные оксиды: $(La, Ca, Cr_2)O_x$ ; $(La, Cr)O_y$	Сплавление с $K_2S_2O_7$ или со смесью $K_2S_2O_7 - Na_2S_2O_8$
Интерметаллиды: $NiAl$ ; $NiCr$ ; $FeAl$ ; $CoAl$ Сложные оксиды: $CaTiO_3$ + смесь оксидов $CaZrTi_2O_7$ + смесь оксидов	Предварительная обработка смесью кислот, затем сплавление с $K_2S_2O_7$
Карбиды: $TiC$ ; $(Ti, Mo)C$ ; $(Ti, Mo, W)C$ ; $(Ti, Mo, W)C - Me$ ; $WC$ ; $MoC$ Карбониды: $TiCN$ ; $(Ti, Mo)CN$ Силициды: $MoSi_2$ ; $TiSi_2$	Разложение смесью кислот $HF - HNO_3$

кой стойкости СВС-материалов. Для разложения используют сплавление с различными плавнями, растворение в кислотах, окисление. По химическим свойствам СВС-продукты можно разделить на следующие группы (табл.1).

◆ Соединения, которые разлагаются сплавлением пробы с гидроксидом калия или натрия в присутствии небольшого количества окислителя  $\text{KNO}_3$ . В основном это нитриды ( $\text{BN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ), карбиды ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ), бориды ( $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ), силициды ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ). При разложении композитных материалов на основе карбидов и боридов типа  $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C}$ ,  $\text{TiC-TiB}_2$ , плакированных порошков  $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C-Me}$ ,  $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{B}_2-\text{Me}$  пробу предварительно обрабатывают смесью серной или азотной кислоты с фтористоводородной кислотой. Добавление  $\text{HF}$  необходимо для ускорения разложения титансодержащих продуктов вследствие образования фторидных комплексов, которые предотвращают гидролиз  $\text{Ti(IV)}$ . После упаривания смеси до влажных солей нерастворимый остаток также сплавляют с  $\text{KOH}$  в присутствии окислителя.

Полученный плав растворяют в разбавленной кислоте (серной или соляной) или в воде в зависимости от дальнейшего хода анализа.

◆ Получаемые с применением алюмотермии стойкие карбиды хрома ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), смешанные карбиды  $(\text{Ti}, \text{Cr})\text{C}$ ,  $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ , композитные материалы на их основе, сложные оксиды различного состава разлагают сплавлением при  $700 - 750^\circ\text{C}$  с пиросульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  или со смесью пиросульфата калия с персульфатом натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , проявляющей более сильные окислительные свойства. При этом все металлы переходят в сульфаты. Интерметаллиды  $\text{NiAl}$ ,  $\text{NiCr}$ ,  $\text{FeAl}$  и другие, минералоподобные керамические материалы, такие, как перовскит  $\text{CaTiO}_3$ , цирконолит  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , содержащие, кроме того, смесь оксидов различных элементов, вначале обрабатывают смесью кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$  или  $\text{HCl-HNO}_3$ , затем упаривают до влажных солей и сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в разбавленной (1:1) серной кислоте.

◆ Карбиды и карбонитриды, содержащие титан ( $\text{TiC}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiMoC}$ ,  $\text{TiWC}$  и др.), силициды металлов ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ), карбиды вольфрама и молибдена разлагают также фтористоводородной кислотой в смеси с другими кислотами, чаще всего азотной, взятой в соотношении  $\text{HF:HNO}_3 - 1:3 - 1:4$ . Чтобы исключить мешающее действие фторид-ионов при дальнейшем анализе, их удаляют из раствора выпариванием с концентрированной серной кислотой до появления паров  $\text{SO}_3$ .

Некоторые соединения (например, сложные карбиды титана-хрома, содержащие их композитные материалы, силициды) разлагают по-разному в зависимости от способа их получения и от применяемого метода определения элементов.

Следует отметить, что в табл. 1 приведена в качестве примера незначительная часть СВС-продуктов. На самом деле список анализируемых материалов намного обширнее. Кроме того, в некоторых случаях приходится сочетать разные приемы разложения, чтобы добиться полного переведения СВС-соединения в раствор. Тем не менее, сделанная на основе накопленного экспериментального материала классификация позволяет заранее определить метод разложения анализируемого образца, а также предсказать химические свойства и, соответственно, способы переведения в раствор еще не изученных в химическом отношении соединений.

### Определение содержания металлических составляющих СВС-соединений

Так как процесс разложения СВС-продуктов длительный (занимает иногда несколько дней), для сокращения времени анализа используют набор аналитических методов, что позволяет определять макро- и микроколичества различных элементов из одного и того же раствора (табл. 2).

Наиболее эффективным методом является атомно-абсорбционная спектроскопия. Чтобы исключить взаимное влияние элементов и мешающее воздействие

Таблица 2

### Определение металлических составляющих СВС-материалов

Методы анализа	Определяемые элементы	Интервал определения, % (масс.)
Атомно-абсорбционная спектроскопия	Mg, Ca, Ba, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cr, Mn, Cd, Pb, Sn, Si, Al	0,01 - 50,0
Атомно-эмиссионный метод	K, Na, Li, Cs, Sr	0,001 - 10,0
Спектрофотометрия	Ti, Mo, W, Al, Si, Y	0,001 - 20,0
Методы «мокрой химии» (комплексометрия, редоксметрия, гравиметрия)	Al, Mg, Ca, Zn, Ni, Y, Zr, Mn, Cr, V, Nb, Si, Fe, La	5,0 - 80,0

матрицы при определении примесей, к аликвотной части исходного анализируемого раствора добавляют соль лантана или кальция как спектрохимический буфер. Уравнивают кислотности раствора, приготовленного для анализа, и стандартных растворов и определяют макро- и микросодержания металлических составляющих СВС-соединений: Fe, Mg, Ni, Cu, Co, Cr, Mn, Zn и др., регулируя содержание искомого элемента в анализируемом растворе разбавлением исходного раствора или изменением навески образца. При определении содержания микропримесей применяют метод добавок, позволяющий уменьшить влияние матрицы на результат анализа.

Атомно-эмиссионным методом находят содержание щелочных металлов и стронция. При подготовке растворов к анализу используются те же приемы, что и для атомно-абсорбционной спектроскопии.

Для определения содержания тугоплавких элементов Ti, Al, Si, W, Mo, Y более эффективным оказался спектрофотометрический метод. Аликвотную часть исходного раствора обрабатывают раствором щелочи, чтобы отделить от Al, Si, Mo, W мешающие элементы в виде нерастворимых гидроксидов. С помощью соответствующих буферных растворов устанавливают кислотность, необходимую для проведения реакции Al с хромазуролом С; Mo и W – с роданидом аммония. Кремний определяют с молибдатом аммония в виде синего кремнемолибденового комплекса, Y – с арсеназо III. Для определения титана используют чувствительную реакцию с диантипирилметаном в силь-

нокислой среде. В зависимости от содержания титана применяют прямой или дифференциальный метод.

Основные составляющие в интерметаллических соединениях (NiAl, FeAl, NiCr и других), в композитных материалах типа (Ti,Cr)C – Me, в сложных оксидах определяют классическими методами «мокрой химии» после отделения анализируемого элемента от сопутствующих. Содержание Al, Ni, Fe, Zn, Y, La, Zr находят комплексонометрическим титрованием с ди-натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), Cr, Mn, V – окислительно-восстановительным титрованием с солью Мора  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ . Точность анализа при этом возрастает.

Большие содержания кремния, ниобия, никеля определяют гравиметрическим методом.

### **Определение общего содержания неметаллических составляющих СВС-продуктов**

При определении неметаллических составляющих СВС-порошки вначале разлагают, затем бор, углерод, азот, кислород переводят в формы, позволяющие заканчивать анализ потенциометрическим, кулонометрическим, кислотно-основным титрованием (табл. 3). Возможны и другие способы окончания анализа.

**Определение углерода.** Стойкие карбиды хрома, смешанные карбиды титана-хрома, композитные материалы на их основе типа  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  – Me, (Ti,Cr)C – Me, карбиды бора и кремния смешивают с подходящим

Таблица 3

**Определение неметаллических составляющих СВС-материалов**

Элемент	Метод определения	Интервал определения, % (масс.)
<b>C</b>	Кулонометрическое титрование.	0,01 – 60,0
	ИК-спектроскопия	0,0001 – 90,0
<b>B</b>	Потенциометрическое титрование маннитборной кислоты	0,05 – 90,0
<b>N</b>	Метод Кьельдаля. Окончание анализа – кислотно-основное титрование.	0,02 – 60,0
	Метод восстановительного плавления.	0,01 – 20,0
	Окончание анализа – газовая хроматография	
<b>O</b>	Метод восстановительного плавления в токе инертного газа.	
	Окончание анализа:	
	кулонометрическое титрование, газовая хроматография	0,05 – 30,0 0,02 – 20,0
<b>Cl</b>	Нефелометрия.	0,01 – 1,0
	Меркурометрическое титрование	1,0 – 10,0

Таблица 4

**Определение несвязанных («свободных») элементов в конечных СВС-продуктах**

Элемент	Метод отделения и определения «свободного» элемента
<b>C</b>	<p><b>Карбиды и карбонитриды, содержащие Ti, Mo, W,</b> обрабатывают смесью кислот HF – HNO<sub>3</sub>, нерастворившийся углерод отделяют от раствора и сжигают в атмосфере кислорода при температуре 1000 – 1200 °С.</p> <p><b>Карбиды Cr, Si, B, их композиты</b> сжигают в атмосфере кислорода при температуре ниже, чем необходимо для определения основного продукта.</p> <p><u>Окончание анализа:</u> кулонометрическое титрование образовавшегося CO<sub>2</sub></p>
<b>B</b>	<p><b>B<sub>4</sub>C, BN и производные на их основе:</b> элементарный бор вместе с оксидом бора извлекают смесью H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - HNO<sub>3</sub>. Оксид бора экстрагируют из образца водой.</p> <p><u>Окончание анализа:</u> потенциометрическое титрование маннитборной кислоты щелочью.</p> <p>Содержание свободного B и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находят из разности двух определений</p>
<b>Si</b>	<p><b>Кремнийсодержащие продукты:</b> несвязанный кремний экстрагируют раствором KOH в условиях, не разрушающих основной продукт.</p> <p><u>Окончание анализа:</u> спектрофотометрическое определение кремния в виде кремнемолибденового комплекса; атомно-абсорбционный метод</p>
<b>Al</b>	<p><b>Порошок AlN</b> обрабатывают разбавленной HCl (1:1).</p> <p>Количество выделившегося в результате реакции водорода определяют волюмометрическим методом.</p> <p><b>Интерметаллиды и композиты:</b> свободный Al экстрагируют раствором KOH в условиях, не разрушающих основной продукт.</p> <p><u>Окончание анализа:</u> спектрофотометрическое определение Al в виде комплекса с хромазуолом C; атомно-абсорбционный метод; титрование с ЭДТА (для больших количеств Al)</p>

плавнем и сжигают в токе кислорода при 1300 °С. Карбиды и карбонитриды Ti, Mo, W и их смеси сжигают в тех же условиях, но без плавня. Количество образовавшегося диоксида углерода определяют кулонометрическим титрованием или измеряя степень поглощения ИК-излучения газовой смеси после сжигания образца по сравнению с чистым кислородом.

**Определение бора.** Борсодержащие продукты разлагают, как указано в табл. 1. Плав, полученный при разложении проб, содержащих B<sub>4</sub>C или BN в различных сочетаниях, растворяют в воде, чтобы отделить нерастворимые гидроксиды. При разложении проб, содержащих титан, плав растворяют в разбавленной соляной кислоте, затем гидроксиды титана и сопутствующих элементов высаживают из нагретого раствора гранулированным гидроксидом калия, чтобы избежать образования коллоидного осадка титановой кислоты и получить мелкокристаллический осадок гидроксидов. Раствор отфильтровывают. Содержание бора определяют потенциометрическим титро-

ванием комплексной маннитборной кислоты стандартным раствором щелочи.

**Определение азота.** Содержание азота в нитридах и карбонитридах определяют по методу Кьельдаля. Порошок AlN разлагают концентрированным раствором щелочи. Нитриды и карбонитриды Ti, Mo, W переводят в раствор «мокрым сплавлением» образца в смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Образовавшуюся аммонийную соль разрушают концентрированным раствором щелочи. Выделяющийся в процессе реакции аммиак отгоняют паром в раствор борной кислоты. Борат аммония титруют стандартным раствором серной кислоты.

Образцы, содержащие BN или Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, смешивают с безводным гидроксидом лития и сжигают при 900 °С в токе аргона. Образующийся аммиак поглощают фиксированным объемом стандартного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Избыток кислоты титруют стандартным раствором щелочи.

**Определение кислорода.** При анализе продуктов СВС особое внимание уделяется определению кис-



лорода, как газообразующей примеси. Используется метод восстановительного плавления образца в атмосфере инертного газа (гелия или аргона). Метод основан на реакции взаимодействия кислорода анализируемой пробы с углеродом графитовой капсулы при температуре выше 3000 °С. Разложение проводят в импульсной печи сопротивления со сменными графитовыми капсулами, изготовленной в экспериментальной мастерской ИСМАН.

Из расплавленного образца кислород выделяется в газовую фазу в виде оксида углерода. Количество образовавшегося СО в карбидах, боридов, интерметаллидах определяют газохроматографически с использованием гелия как газа-носителя. Одновременно возможно определение азота, находящегося в указанных соединениях в виде примеси.

При анализе нитридов, карбонитридов и их производных большое содержание азота затрудняет разделение пиков на хроматограмме и мешает определению кислорода. Поэтому образовавшийся в результате реакции СО предварительно окисляют до СО<sub>2</sub>, количество которого определяют методом кулонометрического титрования. Полученные результаты пересчитывают на содержание кислорода.

Хлор обычно присутствует в продуктах СВС в ионном виде как примесь. Поэтому его предварительно отделяют экстракцией из анализируемого образца, затем определяют спектрофотометрическим методом, измеряя помутнение раствора в результате реакции ионов хлора с азотнокислым серебром. При большом содержании хлора используют меркурометрическое титрование экстрактов в присутствии дифенилкарбона.

### **Определение несвязанных («свободных») элементов**

Полноту протекания процесса СВС можно оценить по содержанию в конечном продукте несвязанных («свободных») элементов, взятых для получения целевого соединения (табл. 4).

Методика определения **свободного углерода** в карбидах хрома, кремния, бора, композитных материалах на их основе сводится к сжиганию навески анализируемого образца без плавня в токе кислорода при температуре 600 - 900 °С в зависимости от анализируемого продукта, т.е. более низкой, чем температура, необходимая для определения общего содержания углерода в карбиде.

При определении свободного углерода в карбидах и карбонитридах, содержащих титан, вольфрам, мо-

либден, пробу предварительно разлагают в смеси кислот HF - HNO<sub>3</sub>. Связанный углерод удаляется в виде летучих продуктов, а оставшийся свободный углерод отделяют и сжигают в токе кислорода. Количество образующегося СО<sub>2</sub> устанавливают кулонометрическим титрованием.

**Бор свободный и оксид бора** в BN, B<sub>4</sub>C и их производных отделяют от основного продукта обработкой анализируемой пробы 10%-ным раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в присутствии небольшого количества азотной кислоты. Оксид бора экстрагируют из продукта водой. Содержание бора в растворах в обоих случаях определяют потенциометрическим титрованием комплексной маннитборной кислоты стандартным раствором щелочи. Содержание свободного бора и В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> находят из разности двух определений.

Для определения **свободного кремния** в кремнийсодержащих соединениях и **свободного алюминия** в интерметаллических и композитных материалах наиболее быстрым является волюмометрический метод определения водорода, выделяющегося при обработке кремнийсодержащих соединений раствором щелочи, а проб, содержащих алюминий, – раствором соляной кислоты. Однако этот метод является недостаточно прецизионным для обнаружения небольших количеств указанных элементов. Поэтому анализируемые образцы обрабатывают раствором щелочи в условиях, не разрушающих основной продукт, и отделяют растворившийся кремний или алюминий от нерастворимого остатка. Содержание определяемого элемента находят атомно-абсорбционным методом или спектрофотометрически по реакции Al с хромазуролом С, а Si – с молибдатом аммония.

Вследствие неустойчивости нитрида алюминия в растворах кислот и щелочей свободный алюминий определяют в AlN волюмометрическим методом. При обработке образца раствором соляной кислоты газообразным продуктом является только водород.

Таким образом, используя разные приемы разложения СВС-продуктов, разные способы определения элемента в зависимости от природы образца, результаты определения свободных элементов, а также непрореагировавших исходных компонентов шихты, можно провести химический фазовый анализ целевого продукта. В результате можно откорректировать условия горения и состав шихты, количественно определить соотношения фаз в сложных композитных материалах, наличие промежуточного соединения в конечном продукте, установить способ дополнительной очистки соединений для получения высококачественного материала с заданными свойствами.