

Взаимодействие смеси «ферросилиций – циркон – алюминий» с азотом в процессе СВС

*О.Г. Крюкова**

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

**olchik4@yandex.ru*

Аннотация. Представлена химическая стадийность образования продуктов синтеза при СВС-азотировании смеси «40% ферросилиций – 30% азотированный ферросилиций – 30% циркон» в присутствии Al (1–10 мас.%) с использованием изотермического синтеза и дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что в процессе синтеза происходит образование AlN при взаимодействии летучих субоксидов Al с азотом; Si₃N₄ при взаимодействии кремния с азотом, присутствующего в составе исходного сплава и образующегося в результате плавления эвтектики FeSi₂-Si, и диссоциации силицидов железа; ZrN – в результате алюминотермического восстановления ZrO₂ до Zr с последующим его азотированием до ZrN.

Ключевые слова: ферросилиций, циркон, алюминий, азотирование, СВС.

1. Введение

Разнообразие свойств нитрида кремния (высокая твердость, термостойкость, механическая прочность) и композиционных материалов на его основе (Si₃N₄-SiC, Si₃N₄-TiN, Si₃N₄-BN, Si₃N₄-MoSi₂ и др.) способствует его применению в инструментальной промышленности, машиностроении, химии, электро- и радиотехнике [1–3]. Однако керамика на основе Si₃N₄ – типичный хрупкий материал, не проявляющий макроскопической пластичности при разрушении. Для получения материалов с высокими показателями плотности и прочности применяются активирующие добавки (оксиды Al, Mg, PЗМ).

К числу активаторов спекания относится также и ZrO₂. В ТНЦ СО РАН [4] получены нитридкремниевые композиты при азотировании ферросилиция (сплав «железо–кремний») с добавками циркона методом СВС. Азотирование ферросилиция сопровождается выделением тепла за счет реакции взаимодействия кремния с азотом. Тепло реакции нитридообразования позволяет осуществить протекание сопряженного эндотермического процесса диссоциации циркона, получая при этом порошок состава Si₃N₄-ZrO₂-Si₂N₂O-Fe без дополнительных энергетических затрат.

В работе [5] представлены результаты влияния добавок алюминия (1–10 мас.%*) на закономерности горения и фазовый состав продуктов при азотировании смеси состава «40 % ферросилиций – 30% азотированный ферросилиций – 30% циркон» (базовая смесь) методом СВС. (* – Здесь и далее указаны массовые проценты). Наибольшее содержание азота в продуктах горения достигается при 6% Al. Добавка 8–10% Al приводит к снижению количества поглощенного азота. Установлено, что введение 1% Al способствует резкому уменьшению содержания фазы Si₂N₂O в продуктах синтеза, а дальнейшее увеличение Al приводит к отсутствию Si₂N₂O.

Добавка 6% и более приводит к появлению в сгоревших образцах фазы ZrN, что визуально наблюдается в виде отдельных областей золотистого цвета. Введение добавок Al в базовую смесь приводит к образованию в продуктах горения твердого раствора на основе Si₃N₄.

Настоящая работа является продолжением проводимых исследований и посвящена изучению химических превращений при азотировании базовой смеси с добавками алюминия (1–10%) с использованием методов изотермического синтеза и дифференциальной сканирующей калориметрии.

2. Экспериментальная часть

Для изучения физико-химических процессов, протекающих при СВС- азотировании базовой смеси с добавкой Al, использовались образцы, представленные в таблице 1. Ферросилиций – полидисперсный порошок с размером частиц менее 100 мкм. Согласно результатам РФА ферросилиций является двухфазным материалом, состоящим из Si и лебоита (FeSi_2). Содержание кремния в сплаве составляет 82.0%. Циркон (Туганское месторождение, Томская область, Россия) – природный минерал, представляющий собой силикат циркония (ZrSiO_4). Содержание ZrO_2 в концентрате составляет 63.15%, остальное – SiO_2 и примеси. Размер частиц циркона менее 80 мкм. Предварительно азотированный ферросилиций (FeSiN) со степенью азотирования 0.76 получен при горении ферросилиция без добавок (давление азота 4 МПа, диаметр образца 40 мм). Дисперсность FeSiN менее 40 мкм. Алюминий (марка АСД-4) вводился в базовую смесь сверх 100%.

Таблица 1. Состав исходных образцов

Номер образца	Ферросилиций ($\text{Si}+\text{FeSi}_2$)	Азотированный ферросилиций (FeSiN)	Циркон (ZrSiO_4)	Алюминий (Al)
1	40	30	30	6
2	40	30	30	10

Азотирование печным способом (изотермический синтез) осуществляли в трубчатой печи сопротивления в токе азота в диапазоне температур 800–1250 °С в течение 30, 60, 120, 180 минут. Порошок засыпали в корундовые лодочки, помещали в предварительно нагретую до заданной температуры печь и выдерживали заданное время. Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449F3 Jupiter в диапазоне температур 20–1500 °С в среде азота. В качестве эталона использовался оксид алюминия. Содержание азота определяли на приборе LECO-ONH 836 (США) Томского ЦКП СО РАН. Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования: идентификация фазового состава продуктов синтеза осуществляли методом РФА на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония); изучение морфологии синтезированных материалов проводили на растровом электронном микроскопе PHILIPS SEM 515 (Нидерланды).

3. Результаты и их обсуждение

При азотировании базовой смеси с Al процесс нитридообразования может осуществляться за счет взаимодействия с азотом Si, Al, Zr. Железо в данных условиях не образует нитридов, поскольку нитриды железа неустойчивы при высоких температурах (самый прочный в термическом отношении нитрид железа Fe_4N разлагается при 680 °С). Для понимания сложного процесса азотирования базовой смеси с добавками Al рассмотрим известные литературные данные по азотированию элементных порошков Si, Al и Zr. В системе Si-N образуется одно химическое соединение Si_3N_4 в двух полиморфных модификациях α и β с содержанием азота 39.9%. В системе Al-N образуется AlN с содержанием азота 34.9%. Температура интенсивного взаимодействия Al с азотом сильно зависит от дисперсности исходного алюминия. В системе Zr-N обнаружено только одно стабильное соединение ZrN с содержанием азота 13.3%.

Эксперименты по азотированию образца 1 в изотермических условиях показали, что в интервале температур (800–1000 °С) с увеличением времени выдержки (30–180 мин) содержание азота растет незначительно. При температуре более 1000 °С и увеличении времени наблюдается более интенсивный рост содержания азота в продуктах. По данным

РФА при 800 °С в продуктах изотермического синтеза образуется AlN, при 900 °С на рентгенограммах появляются рефлексы Si_3N_4 , при 1000 °С появляется ZrO_2 (m – моноклинной и t – тетрагональной модификаций). ZrSiO_4 представляет собой смесь ZrO_2 и SiO_2 . В обычных условиях ZrO_2 существует в моноклинной форме. При температуре более 1000 °С моноклинная структура ZrO_2 переходит в тетрагональную. В интервале температур 1000–1250 °С фазовый состав продуктов представлен AlN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ZrO_2 (m , t). С увеличением времени азотирования интенсивность рефлексов данных фаз растет незначительно. В продуктах синтеза присутствуют непрореагировавшие компоненты базовой смеси (FeSi_2 , Si, Fe_xSi_y , ZrSiO_4). Результаты по изотермическому азотированию образца 2 являются аналогичными образцу 1. Фазовый состав продуктов от 1000 до 1250 °С представлен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, AlN, ZrO_2 (m , t) и исходными компонентами базовой смеси (Рис.1).

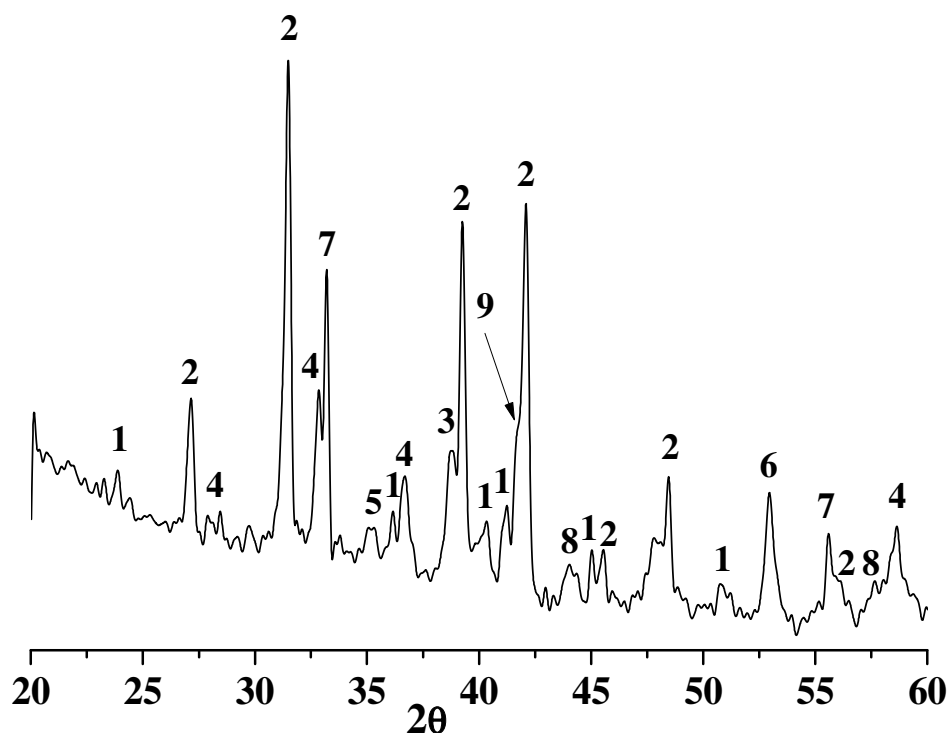


Рис.1. Рентгенограмма продуктов изотермического синтеза образца 2. (температура 1250 °С, время 180 минут); 1 – $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 2 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 3 – AlN, 4 – ZrO_2 (m), 5 – ZrO_2 (t), 6 – Fe_xSi_y , 7 – Si, 8 – FeSi_2 , 9 – ZrSiO_4 .

На Рис.2 представлены кривые термогравиметрического анализа (1) и дифференциальной сканирующей калориметрии (2) образца 2 в атмосфере азота. На кривой ДСК (2) при температуре 699 °С наблюдаются эндотермический эффект, соответствующий плавлению Al. При этом азотирование Al начинается не сразу, а только с 900 °С. Вероятно, это связано с тем, что на частице алюминия имеется оксидная пленка (Al_2O_3), которая препятствует взаимодействию расплава Al с азотом. При дальнейшем нагревании, когда температура достигнет 767 °С (эндотермический эффект), расплав алюминия прорывает оксидную пленку, вследствие чего происходит образование летучих соединений Al с кислородом. При этом на кривой 2 наблюдается подъем, соответствующий экзотермическому взаимодействию расплава алюминия, и его субоксидов с азотом. На кривой ТГ (температура >900 °С) этому моменту соответствует увеличение массы поглощенного азота. Наряду с данными эндотермическими эффектами на кривой ДСК регистрируются еще эффекты при 1213 °С, 1370 °С и 1402 °С, которые соответствуют

фазовым превращениям в системе Fe-Si. Эндотермический эффект при 1440 °С связан с плавлением примесных соединений (TiO₂, FeO), присутствующих в цирконе.

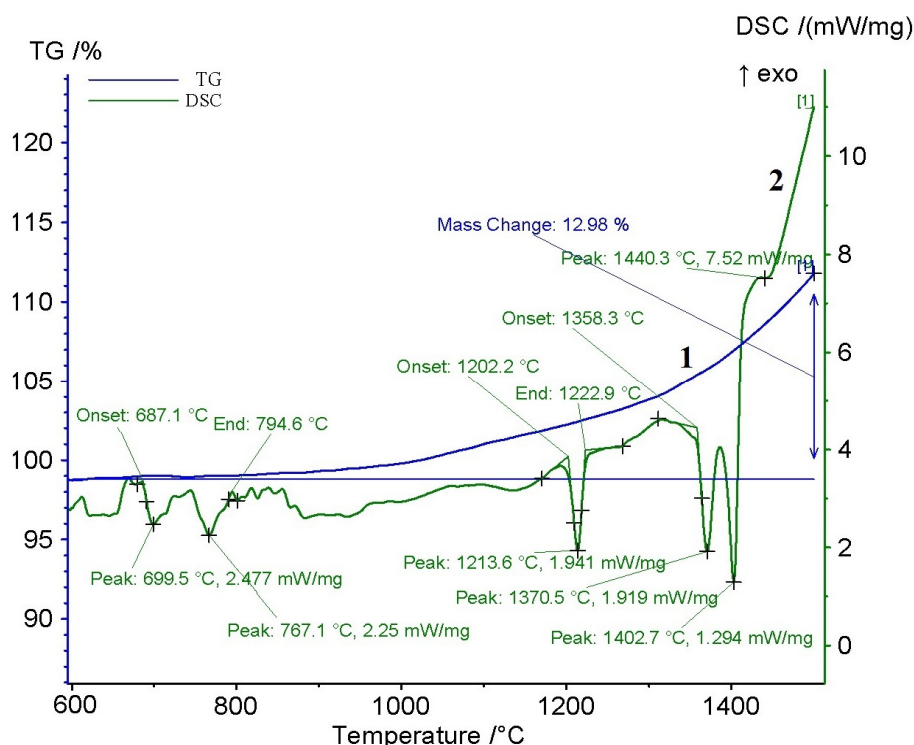


Рис.2. Кривые ТГ (1), ДСК (2) комплексного термического анализа порошка состава «40% ферросилиций – 30% азотированный ферросилиций – 30% циркон + 10% Al» в азоте.

Продукты азотирования базовой смеси «40% ферросилиций – 30% азотированный ферросилиций – 30% циркон» с добавками Al в условиях СВ-синтеза представлены β -Si₃N₄/ β -Si₃Al₃O₃N₅, ZrO₂, ZrN, Fe_xSi_y, α -Fe. По результатам эксперимента построена химическая стадийность образования продуктов синтеза.

При температуре 500–600 °С осуществляется процесс окисления Al, протекающий по диффузионному механизму:



При температуре >800 °С происходит разрушение оксидной оболочки на Al и процесс окисления переходит в газофазный с образованием летучих субоксидов:



При изотермическом азотировании было замечено, что на образцах в виде тонкого слоя присутствует белый налет. Белый налет – AlN, образующийся из газовой фазы за счет образования летучих соединений алюминия с кислородом, который присутствует в виде оксидной пленки на алюминии.



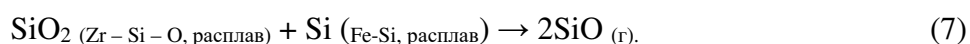
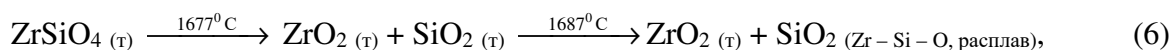
В интервале 900–1200 °С – эвтектоидное разложение высокотемпературного α -лебоита на низкотемпературный β -лебоит, близкий по составу к FeSi₂ и Si. Выделившийся в результате реакции кремний не имеет оксидной пленки и взаимодействует с азотом с образованием Si₃N₄ по твердофазному механизму.



В соответствии с диаграммой состояния Fe-Si при температуре 1206 °С наблюдается плавление эвтектики FeSi₂-Si, образование железосилициевого расплава и начало стадии активного образования Si₃N₄ за счет взаимодействия кремния с азотом по механизму «жидкость-газ». Выше 1350 °С осуществляется диссоциация силицидов железа с образованием кремния, которые при дальнейшем взаимодействии с азотом образует Si₃N₄. Диссоциация силицидов железа происходит по схеме:



Высокотемпературные превращения циркона при 1675–1687 °С можно представить схемой [6]:



Газообразный SiO азотируется в газовой фазе и конденсируется в более холодной области образца в виде Si₂N₂O. Такой механизм химических превращений с цирконом осуществляется при азотировании смеси «ферросилиций – циркон» без добавок Al. По мере увеличения введенного Al в базовую смесь наблюдается резкое снижение интенсивности рефлексов Si₂N₂O и их отсутствие в продуктах горения. Это можно объяснить тем, что при температуре более 1250 °С происходит алюминотермическое восстановление SiO₂, который присутствует в ZrSiO₄, поскольку в продуктах присутствуют рефлексы Al₂O₃.



Субоксиды алюминия, образующиеся в процессе его окисления, обладают высокой химической активностью, поэтому могут осуществляться и реакции:



Кремний и цирконий взаимодействует с азотом с образованием соответствующих нитридов. Введение Al (1–10%) приводит к изменениям параметров решетки β-Si₃N₄, значения которых приближаются к табличным для β-Si₃Al₃O₃N₅. Образование β-Si₃Al₃O₃N₅ возможно вследствие протекания реакции:



4. Выводы

Фазовый состав продуктов азотирования базовой смеси «40% ферросилиций – 30% азотированный ферросилиций – 30% циркон» с добавками Al (1–10%) определяется химическими превращениями, происходящими в волне горения. Введение Al способствует снижению либо устранению фазы Si₂N₂O в продуктах горения по мере его увеличения в базовой смеси. В процессе СВ-синтеза осуществляется алюминотермическое восстановление ZrO₂ до Zr, SiO₂ до Si и последующее азотирование Zr, Si до ZrN, Si₃N₄. Алюминий способствует образованию в продуктах горения твердого раствора на основе Si₃N₄.

5. Список литературы

- [1] Riley F.L., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**(2), 245, 2004; doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x

- [2] Gábrišová Z., Švec P., Brusilová A., *Manufact. Technol.*, **20**(3), 293, 2020; doi: 10.21062/mft.2020.056
- [3] Lysenkov A.S., Kim K.A., Kargin Yu.F., Frolova M.G., Titov D.D., Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Kononov A.A. and Perevislov S.N., *Inorg. Mater.*, **56**, 309, 2020; doi: 10.1134/S0020168520030115
- [4] Vitushkina O.G., Chukhlomina L.N., Vereshchagin V.I., *Refract. Ind. Ceram.*, **52**(2), 402, 2012, doi: 10.1007/s11148-012-9450-1
- [5] Kryukova O.G., Bolgaru K.A., Avramchik A.N., *Int. J. SHS*, **30**(4), 236, 2021; doi: 10.3103/S1061386221040051
- [6] Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Верещагин В.И., *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов*. (Новосибирск: Наука, 2012).