

## Взаимодействие смеси ферросилиций – шунгит с азотом в режиме горения

*О.Г. Крюкова, А.А. Невмывака\**

*Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия*

*\*kaa151@mail.ru*

**Аннотация.** В режиме послойного горения получен порошковый композит  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Si}_2\text{N}_2\text{O-Fe}_3\text{C-Fe}$  с использованием в качестве сырья пылевидных отходов ферросилиция и шунгита. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследован процесс высокотемпературного взаимодействия смеси ферросилиций – шунгит с газообразным азотом. Показано, что при 600–1070 °С происходит выгорание шунгитового углерода. Процесс активного азотирования ферросилиция осуществляется при температуре более 1270 °С. Изучен механизм химических превращений при взаимодействии ферросилиция с добавками шунгита в атмосфере азота. Микроструктура продуктов горения – сростки мелких ограненных кристаллов, кристаллы в виде тонких пластин неправильной формы.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез, ферросилиций, шунгит, нитрид кремния, карбид кремния.

### 1. Введение

Нитрид кремния и его композиции с карбидом кремния используются в качестве износостойких, термостойких, кислотостойких материалов, поскольку обладают ценными эксплуатационными характеристиками (высокая теплопроводность и термостойкость, твердость, износостойкость, химическая стойкость в агрессивных средах) [1–3]. Материалы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  могут быть получены горячим прессованием, реакционным и жидкофазным спеканием, методом высокоимпульсного плазменного спекания с использованием предварительно синтезированных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  [4–6]. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) или синтез горением широко используется для получения различных тугоплавких соединений и материалов (керамика, керметы, твердые сплавы, покрытия), в том числе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ . В [7, 8] используются кремний и добавки органических соединений, что позволяет в зависимости от условий синтеза получать композиционные порошки в виде наноразмерных и ультрамалых частиц с различным соотношением фаз  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Высокодисперсную порошковую керамическую композицию  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  получают по азидной технологии СВС при горении компонентов в системе  $\text{Si-C-NaN}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SiF}_6$  либо  $\text{NH}_4\text{F}$  [9].

В [10] показано, что в реакционной волне горения тепло реакции образования нитрида кремния индуцирует сопряженные процессы, трудно реализуемые в обычных условиях – эндотермический процесс диссоциации циркона на составляющие его оксиды  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и окислительно-восстановительные процессы с участием ильменита, протекающие с образованием интерметаллического соединения  $\text{FeTi}$  с последующим его азотированием  $\text{TiN}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ . Авторы [11] для синтеза композита  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  использовался шунгит. Шунгит – природный композит, в структуре которого дисперсные кристаллические силикатные частицы равномерно распределены в углеродной матрице ( $\text{SiO}_2\text{-C}$ ). В этом минерале содержится значительное количество кварца и углерода, поэтому при нагревании активно протекают реакции восстановления кремнезема до металлического кремния  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Si} + 2\text{CO}$  и образования карбида кремния  $\text{SiO}_2 + 3\text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2\text{CO}$ . При определенных условиях интенсивное протекание гетерогенных реакций можно реализовать в режиме СВС. В случае добавления к ферросилицию шунгита возможно получить композит  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}$ .

Цель работы – изучение физико-химических процессов, протекающих при взаимодействии ферросилиция и шунгита с азотом в режиме горения, и микроструктуры продуктов синтеза.

## 2. Экспериментальная часть

Азотирование исходных смесей ферросилиций – шунгит методом СВС проводили для получения порошкового композита  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ . Добавка шунгита составляла 1–30 %. Ферросилиций ( $\text{FeSi}_2\text{-Si}$ ) – сплав, состоящий из кремния (Si) и лебоита ( $\text{FeSi}_2$ ). Содержание кремния в сплаве 82 мас. %, размер частиц менее 100 мкм. Шунгит (Зажогинское месторождение, Республика Карелия, Россия) с содержанием оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) 57.0 мас. %, углерода (C) 28.0 мас. %, оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 4.3 мас. %, оксида железа ( $\text{FeO}$ ) 2.8 мас. %, остальное примеси.  $\text{FeSiN}$  получен при горении ферросилиция без добавок в азоте. Размер частиц  $\text{FeSiN}$  менее 40 мкм.

Порошки ферросилиция и шунгита перед проведением СВС подвергались сушке при температуре 150–200 °С для удаления влаги и летучих примесей. Компоненты исходной смеси смешивали в необходимых соотношениях, затем смесь засыпали в газопроницаемую трубку и сжигали в установке постоянного давления в атмосфере азота (чистота 99.9 об.%). При этом фильтрация азота в зону реакции могла осуществляться как через исходную смесь, так и через продукты горения. Воспламенение образцов осуществлялось от поджигающей порошкообразной смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. Под спиралью возникала зона химических реакций с энергичным выделением тепла. Выделившееся тепло инициировало химические реакции в следующем слое образца, и возникала волна горения, которую наблюдали через смотровое окно установки постоянного давления, в виде светящейся зоны.

Содержание азота, кислорода усвоенное в процессе горения, определяли на приборе LECO–ОНН 836 (США). Идентификацию фазового состава продуктов синтеза осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония). Изучение морфологии синтезированных материалов проводили на растровом электронном микроскопе PHILIPS SEM 515 (Нидерланды). Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449F3 Jupiter (Германия) в диапазоне температур 20–1500 °С в среде азота. В качестве эталона использовался  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

## 3. Результаты и их обсуждение

Исследование влияния основных параметров фильтрационного горения показало, что для азотирования смеси ферросилиций – шунгит в режиме послойного горения необходимы условия: ферросилиций 60–50 мас. %, шунгит 20–25 мас. %, азотированный ферросилиций 20–25 мас. %, давление азота 6–10 МПа, диаметр образца 40 мм. Композиционный керамический порошок представлен  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , SiC,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\alpha\text{-Fe}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Процесс кислотного обогащения продуктов синтеза в соляной кислоте позволяет  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Fe}_3\text{C}$  перевести в раствор, а основные фазы оставить в виде дисперсного остатка. Порошкообразный продукт горения после кислотного обогащения представлен  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (70–60 мас. %), SiC (20–25 мас. %),  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (10–15 мас. %).

### 3.1. Химическая стадийность образования композита $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , SiC, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , $\alpha\text{-Fe}$ , $\text{Fe}_3\text{C}$

Синтез горением сопровождается достаточно высокой скоростью превращения исходных реагентов в продукты, поэтому для исследования последовательности химических

превращений СВС, моделирования процесса азотирования смеси ферросилиций – шунгит и фиксации протекающих химических превращений, сопровождающихся экзо- или эндотермическими эффектами, использовали метод дифференциальной сканирующей калориметрии.

Методом ДСК–ТГ–анализа исследована смесь 80 мас. % ферросилиций – 20 мас. % шунгит (Рис. 1). Незначительное эндотермическое уширение при 102.8 °С связано с удалением адсорбционной воды. В интервале 120–400 °С эндотермические пики обусловлены удалением летучих компонентов шунгита, что соответствует уменьшению массы образца (кривая ТГ). Эндотермический пик при 540.5 °С соответствует полиморфному переходу α→β кварц. Экзотермический пик при 624.9 °С связан с выгоранием шунгитового углерода. Постепенное выгорание углерода происходит до температуры ~ 1070 °С. Этому моменту соответствует снижение массы образца. Эндотермический эффект с максимумом при 1215 °С – плавление эвтектики FeSi<sub>2</sub>–Si, а два других эндотермических эффекта при 1334 °С и 1402 °С соответствуют фазовым превращениям в системе Fe–Si. Процесс активного азотирования начинается при температуре более 1270 °С. На кривой ДСК наблюдается подъем, соответствующий экзотермическому взаимодействию железокремниевого расплава с азотом, а на кривой ТГ увеличение массы поглощенного азота. Эндотермический эффект при 1434 °С – полиморфное превращение α–кварц→α–тридимит.

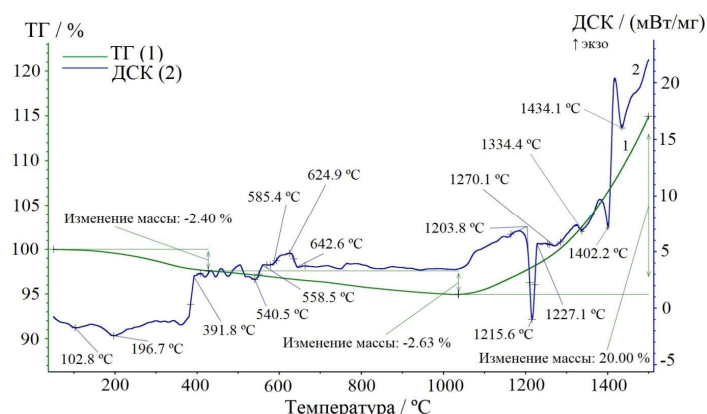
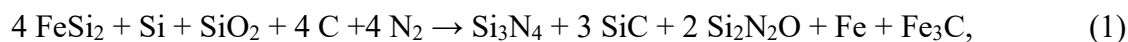
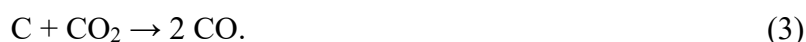


Рис. 1. Кривые ТГ (1), ДСК (2) комплексного термического анализа смеси 80% ферросилиций – 20% шунгит в азоте.

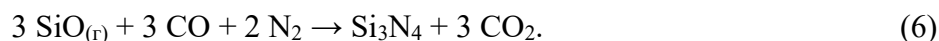
Процесс азотирования смеси ферросилиций – шунгит в режиме горения для максимально возможной степени азотирования можно представить в виде брутто–реакции:



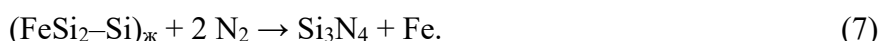
При распространении волны горения в зависимости от температуры синтеза протекают следующие физико-химические процессы. В интервале 100–400 °С – удаление адсорбционной воды и летучих примесей. При 600–1070 °С – выгорание шунгитового углерода:



При температуре более 600 °С, при которой на кривой ТГ наблюдается уменьшение массы, начинается взаимодействие оксида кремния с углеродом, приводящее к образованию карбида и нитрида кремния:



Для смеси ферросилиций-шунгит, как и для ранее изученных смесей ферросилиций-циркон, ферросилиций-ильменит, основной реакцией определяющей распространение фронта горения, является реакция взаимодействия ферросилиция с азотом:



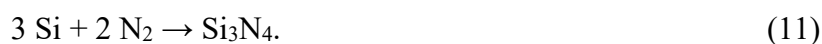
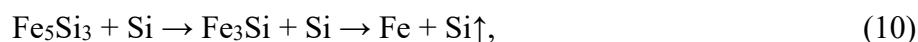
При 1206 °С, в соответствии с диаграммой состояния Fe–Si, наблюдается плавление эвтектики FeSi<sub>2</sub>–Si, образование железокремниевого расплава. Расплав FeSi<sub>2</sub>–Si вступает во взаимодействие с SiC с образованием железокремниевого карбида:



Постепенно фаза FeSi<sub>x</sub>C<sub>y</sub> переходит в силицид железа в результате следующей реакции:



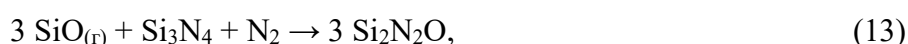
При более 1350 °С происходит диссоциация Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> по схеме:



По достижении температуры более 1713 °С взаимодействие диоксида кремния с железокремниевым расплавом приводит к образованию SiO<sub>(r)</sub>:



Монооксид кремния азотируется в газовой фазе и конденсируется в виде оксинитрида кремния (Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O). Процесс образования Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O можно представить реакциями:



Введение шунгита приводит к науглероживанию железа и появлению в составе продукта горения Fe<sub>3</sub>C:



### 3.2. Микроструктура продуктов горения

Электронно-микроскопические снимки продуктов горения представлены на Рис. 2. Результаты РЭМ-исследований показали, что основным механизмом роста кристаллов является кристаллизация из расплава (капли расплава, Рис. 2а и 2б, точки 1). Глобулярные образования являются железокремниевым карбидом, поскольку по данным микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) их химический состав – кремний, железо, углерод. Морфология продуктов синтеза – сrostки мелких ограненных кристаллов, кристаллы в виде тонких пластин неправильной формы. Результаты элементного микроанализа показали, что сrostки кристаллов – нитрид, карбид и оксинитрид кремния

(химический состав представлен кремнием, азотом, углеродом, кислородом (Рис. 2а, точки 2). Кристаллы в виде тонких пластин (Рис. 2а, точка 3) – карбид кремния (по данным МРСА определены кремний и углерод).

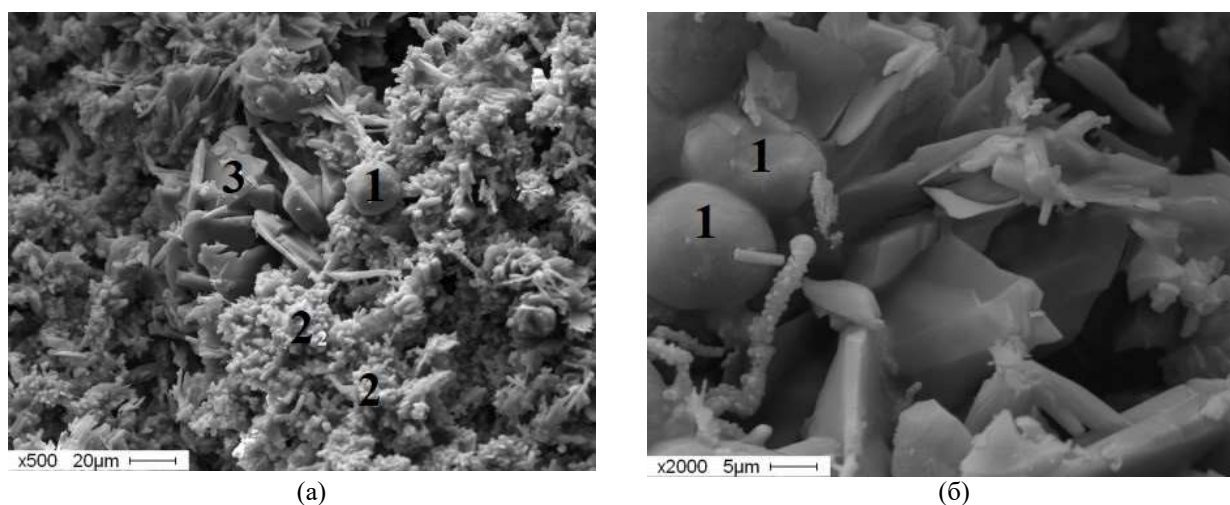


Рис. 2. Микроструктура продуктов горения смеси 80% ферросилицид–20% шунгит в азоте ( $P = 4$  МПа,  $d = 40$  мм); а – увеличение 500, б – увеличение 2000.

#### 4. Выводы

При азотировании смеси, содержащей ферросилицид и шунгит, методом СВС получен порошковый композит состава  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\alpha$ -Fe. Установлено, что выгорание шунгитового углерода происходит при 600–1070 °С; процесс активного азотирования ферросилицида осуществляется при температуре более 1270 °С. Показано, что взаимодействие железокремниевого расплава и карбида кремния приводит к образованию железокремниевого карбида  $\text{FeSi}_x\text{C}_y$ .

#### 5. Список литературы

- [1] L.A. Plyasunkova, I.Y. Kelina, and L.A. Chevykalova, Microstructure and Properties of Ceramic Matrix Composites in the System  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$ , *Refract. Ind. Ceram.*, vol. **54**(3), 196, 2013; doi: 10.1007/s11148-013-9574-y
- [2] Z. Gabrišova, P. Švec, and A. Brusilova, Microstructure and Selected Properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$  Composite, *Manuf. Technol.*, vol. **20**(3), 293, 2020; doi: 10.21062/mft.2020.056
- [3] S. Shahrestani, M.C. Ismail, S. Kakooei, and M. Beheshti, Microstructure, phase compositions and mechanical properties of slip cast sintered  $\text{SiC}/\text{Si}_3\text{N}_4$  composites, *Ceram. Int.*, vol. **47**(9), 13173, 2021; doi: 10.1016/j.ceramint.2021.01.182
- [4] A.S. Lysenkov, K.A. Kim, D.D. Titov, M.G. Frolova, Yu.F. Kargin, N.V. Petrakova, A.V. Leonov, S.N. Perevislov, M.V. Tomkovich, and I.S. Melnikova, Composite material  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  with calcium aluminate additive, *Journal of Physics: Conference Series*, vol. **1134**, 012036, 2018; doi: 10.1088/1742-6596/1134/1/012036
- [5] M. Khajelakzay, S.R. Bakhshi, Optimization of spark plasma sintering parameters of  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$  composite using response surface methodology (RSM), *Ceram. Int.*, vol. **43**(9), 6815, 2017; doi: 10.1016/j.ceramint.2017.02.099
- [6] Y. Wang, W. Liu, J. Guo, M. Li, B. Fan, H. Wang, H. Xu, H. Lu, G. Shao, R. Zhang, and L. An, In situ formation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiC}$  nanocomposites through polymer-derived  $\text{SiAlCN}$  ceramics and spark plasma sintering, *Ceram. Int.*, vol. **47**(15), 22049, 2021; doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.225

- [7] G.L. Khachatryan, A.B. Arutyunyan, and S.L. Kharatyan, Activated combustion of a silicon–carbon mixture in nitrogen and SHS of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–SiC composite ceramic powders and silicon carbide, *Combust. Explos. Shock Waves.*, vol. **42**(5), 543, 2006; doi: 10.1007/s10573-006-0086-7
- [8] T.V. Barinova, V.Yu. Barinov, and I.D. Kovalev, Effect of iron oxalate additions on the phase composition of combustion products of silicon–carbon mixtures in nitrogen, *Inorg. Mater.*, vol. **55**(1), 37, 2019; doi: 10.1134/S0020168519010023
- [9] A.P. Amosov, G.S. Belova, Yu.V. Titova, and D.A. Maidan, Synthesis of highly dispersed powder ceramic composition Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – SiC by combustion of components in the Si–C–NaN<sub>3</sub>–NH<sub>4</sub>F system, *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. **67**(2), 123, 2022; doi: 10.1134/S0036023622020024
- [10] O.G. Kryukova, K.A. Bolgaru, and A.N. Avramchik, Combustion of ferrosilicon–zircon mixtures in nitrogen gas: impact of aluminum additives, *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, vol. **52**(6), 2021; doi: 10.3103/S1061386221040051
- [11] O. Kryukova, A. Avramchik, Self-propagating high-temperature synthesis of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–SiC using ferrosilicium and shungite, *Proc. 7th Inter. Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE)*, Tomsk, Russia, 1209, 2020; doi: 10.1109/EFRE47760.2020.9242028