

Азотирование смеси ферросилиций – ильменит – алюминий в режиме горения

*О.Г. Крюкова, К.А. Болгару, Т.В. Татарина***Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия***tanya070807@gmail.com*

Аннотация. Реализован направленный синтез порошкового композита β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, TiN , α - Fe путем азотирования методом СВС исходной смеси ферросилиций – ильменит – алюминий. Установлено влияние основных параметров синтеза на скорость горения, содержание азота, фазовый состав и морфологию продуктов синтеза. Показана химическая стадийность взаимодействия ферросилиция с добавками ильменита и алюминия в среде азота. Фазовый состав продуктов синтеза определяется химическими превращениями в волне горения. Установлено, что введение алюминия способствует снижению либо устранению фазы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в продуктах горения по мере увеличения содержания алюминия и получения композита на основе твердого раствора Si_3N_4 (SiAlON).

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, ферросилиций, ильменит, алюминий, нитрид кремния, сиалон.

1. Введение

Нитрид кремния (Si_3N_4) относится к тугоплавким соединениям, имеющим большое практическое значение. Он обладает высокой твердостью, термостойкостью, механической прочностью, коррозионной стойкостью и низким коэффициентом термического расширения [1, 2]. В системе Si-Al-O-N образуется β - SiAlON – твердый раствор переменного состава $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z \approx 0-4.2$), образующийся на основе β - Si_3N_4 путем замещения атомов Si на Al и атомов N на O . Данные материалы обладают уникальными эксплуатационными характеристиками (стабильность при высоких температурах (1500–1800 °C), высокая коррозионная, жаро- и износостойкость, высокая твердость и прочность), которые обуславливают их применение в качестве высокотемпературной конструкционной керамики и коррозионно-устойчивых материалов [3–5]. Сиалоны, легированные редкоземельными элементами, применяются в качестве люминофоров в белых светодиодах [6].

Наиболее распространенные методы получения сиалона – горячее прессование или искровое плазменное спекание из смесей предварительно полученных порошков Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 . Для получения керамических материалов, в том числе β -сиалона, широко используется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) (или синтез горением – CS) [7, 8]. СВС позволяет получать материалы с контролируемой структурой, химическим и фазовым составом. Преимущественно исходным реагентом для получения β -сиалона и Si_3N_4 в режиме фильтрационного горения является кремний.

Сотрудниками ТНЦ СО РАН предложено для получения Si_3N_4 использовать ферросилиций (сплав железа с кремнием). Азотирование ферросилиция сопровождается выделением тепла за счет реакции взаимодействия кремния с азотом (756 кДж/моль). Высокий тепловой эффект реакции образования Si_3N_4 позволяет вводить в исходный сплав значительные количества второго компонента, открывая широкие возможности для синтеза композиционных порошков. При добавлении к ферросилицию циркона, ильменита, шунгита получены порошковые композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O-Fe}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-Si}_2\text{N}_2\text{O-Fe}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Si}_2\text{N}_2\text{O-Fe}$ соответственно. При использовании циркона, ильменита и шунгита в продуктах горения образуется фаза $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (оксинитрид кремния). В [9] установлено, что при азотировании методом СВС смеси 40% ферросилиций – 30% азотированный ферросилиций – 30% циркон введение 1% Al способствует резкому уменьшению содержания фазы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в продуктах синтеза, а при дальнейшем увеличении Al эта фаза не обнаруживается. Введение алюминия приводит к образованию в продуктах горения твердого раствора на основе Si_3N_4 .

Цель настоящей работы изучение влияния добавок алюминия на скорость горения, содержание азота, фазовый состав, морфологию продуктов синтеза и свойства композитов, полученных при азотировании смеси ферросилицид – ильменит в режиме горения.

2. Экспериментальная часть

Для получения нитридкремниевых композитов проводили азотирование смесей методом СВС: $(60\% \text{FeSi}_2\text{-Si} + 25\% \text{FeSiN} + 15\% \text{FeTiO}_3) + x \text{Al}$, $x = 1.0\text{--}10\%$. Ферросилицид – сплав, состоящий из кремния (Si) и лебоита (FeSi_2), размер частиц менее 100 мкм. Содержание кремния в сплаве составляет 82.0%. Ильменит (Туганское месторождение, Томская область) – минерал подкласса сложных оксидов с формулой FeTiO_3 . Содержание TiO_2 в ильмените 62.1%, остальное – FeO и примеси. Размер частиц ильменита менее 80 мкм. Предварительно азотированный ферросилицид (FeSiN) использовался для предотвращения коагуляции расплавленных частиц сплава, улучшения условий фильтрации азота к зоне реакции. FeSiN получен при горении ферросилицида без добавок (давление азота 4 МПа, диаметр образца 40 мм). Дисперсность FeSiN менее 40 мкм. Алюминий (АСД-4) вводился сверх 100%.

Подготовленную смесь засыпали в цилиндрическую газопроницаемую трубку диаметром 35–60 мм и сжигали в установке постоянного давления в среде азота (чистота 99.9 (об.) %) при давлении 2–6 МПа. Скорость горения определяли базисным методом – деление высоты образца на время прохождения фронта горения по образцу. Содержание азота определяли на приборе LECO ONH 836 (США), удельную поверхность методом БЭТ на приборе SORBI-M (Россия), пористость образцов методом гидростатического взвешивания. Процесс азотирования в неизотермических условиях изучали с использованием синхронного термического анализатора Netzsch STA 449F3 Jupiter (Германия) в диапазоне температур 20–1500 °С в среде азота. В качестве эталона использовался оксид алюминия. Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования: идентификацию фазового состава продуктов синтеза осуществляли методом РФА на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (Япония); морфологию синтезированных материалов изучали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515 (Нидерланды).

3. Результаты и их обсуждение

В режиме фильтрационного горения основные параметры, влияющие на протекание процесса и характеристики целевого продукта – состав исходной смеси, давление азота, диаметр образца.

3.1. Влияние состава исходной смеси

Согласно экспериментальным данным введение алюминия в исходную смесь в количестве до 4% приводит к увеличению содержания азота в продуктах синтеза. При Al более 4% количество поглощенного в реакции азота снижается. Скорость горения с увеличением Al растет. Введение алюминия способствует получению оксинитридных композиционных порошков (Таблица 1). По результатам РФА – при 1% Al интенсивность рефлексов фазы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ резко уменьшается, а при дальнейшем увеличении содержания Al рефлексы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ на рентгенограммах не идентифицируются. С ростом добавки алюминия положение всех дифракционных максимумов для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ отличается от табличных значений в сторону меньших углов 2θ . Экспериментально полученный ряд межплоскостных расстояний при сравнении с табличными значениями для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ занимает промежуточное положение. Таким образом, полученные данные указывают на образование в процессе синтеза твердого раствора на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ типа SiAlON.

Таблица 1. Фазовый состав продуктов горения смеси ферросилиций – ильменит – алюминий.

Состав смеси		Фазовый состав продуктов синтеза
1	(60% FeSi ₂ -Si + 25% FeSiN + 15% FeTiO ₃) + xAl, x = 1.0%	β-Si ₃ N ₄ / β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , TiN, Si ₂ N ₂ O, α-Fe
2	(60% FeSi ₂ -Si + 25% FeSiN + 15% FeTiO ₃) + xAl, x = 2.0–10%	β-Si ₃ N ₄ / β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , TiN, α-Fe

3.2. Влияние давления азота

Изучение зависимостей содержания азота и скорости горения от давления азота и диаметра образца проводили для исходной смеси с добавкой алюминия 6%. С ростом давления (2–6 МПа) скорость горения и содержание азота увеличиваются вследствие ускорения подвода азота к зоне реакции. Максимальные количества поглощенного азота достигаются при 4 МПа. Дальнейшее увеличение давления азота приводит к снижению содержания азота в продуктах реакции, при давлении менее 2 МПа исходная смесь не горит.

3.3. Влияние диаметра образца

Максимальное количество азота в продуктах синтеза характерно для образцов диаметром 50 мм. С уменьшением диаметра образца теплотери в окружающую среду увеличиваются, что приводит к постепенному затуханию образцов. При увеличении диаметра до 60 мм содержание азота уменьшается, поскольку увеличиваются фильтрационные затруднения для подвода азота к зоне реакции. Скорость горения с ростом диаметра уменьшается. Образцы диаметром менее 35 мм не горели. Фазовый состав продуктов синтеза при изменении давления азота и диаметра образца представлен β-Si₃N₄/β-Si₃Al₃O₃N₅, TiN, α-Fe.

Определены открытая пористость (61.9–52.7%) сгоревших образцов и удельная поверхность порошков (0.88–0.52 м²/г) в зависимости от количества алюминия в исходной смеси. С увеличением Al открытая пористость и удельная поверхность снижаются, что связано, вероятно, с химическими превращениями, происходящими в волне горения.

3.4. Химическая стадийность образования композита β-Si₃N₄/β-Si₃Al₃O₃N₅, TiN, α-Fe

По результатам эксперимента построена химическая стадийность образования порошкового композита при азотировании смеси ферросилиций – ильменит – алюминий методом СВС. При температуре более 600 °С осуществляется процесс окисления Al, протекающий по диффузионному механизму:



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



Далее осуществляется взаимодействие субоксидов алюминия с азотом:



В соответствии с диаграммой состояния Fe–Si при температуре 1206 °С наблюдается плавление эвтектики FeSi₂-Si, образование железокремниевого расплава и начало стадии активного образования Si₃N₄ за счет взаимодействия кремния с азотом по механизму жидкость – газ. При температуре выше 1350 °С осуществляется диссоциация силицидов

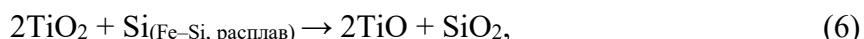
железа с образованием кремния, который при дальнейшем взаимодействии с азотом образует Si_3N_4 . Диссоциация силицидов железа проходит по схеме:



При температуре 1365 °С происходит плавление ильменита:



В реакционной волне горения одновременно с восстановлением TiO_2 идет восстановление оксида железа с образованием интерметаллического соединения с титаном (FeTi), что облегчает восстановление диоксида титана до титана:



При взаимодействии SiO_2 , образующегося в результате плавления ильменита, с железокремниевым расплавом образуется $\text{SiO}_{(r)}$, который далее азотируется с образованием $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Субоксиды алюминия, образующиеся в процессе его окисления, обладают высокой химической активностью, поэтому может осуществляться реакция:



Алюминий приводит к изменению параметров решетки $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, которые приближаются к табличным значениям для $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. Сиалон образуется по реакции:

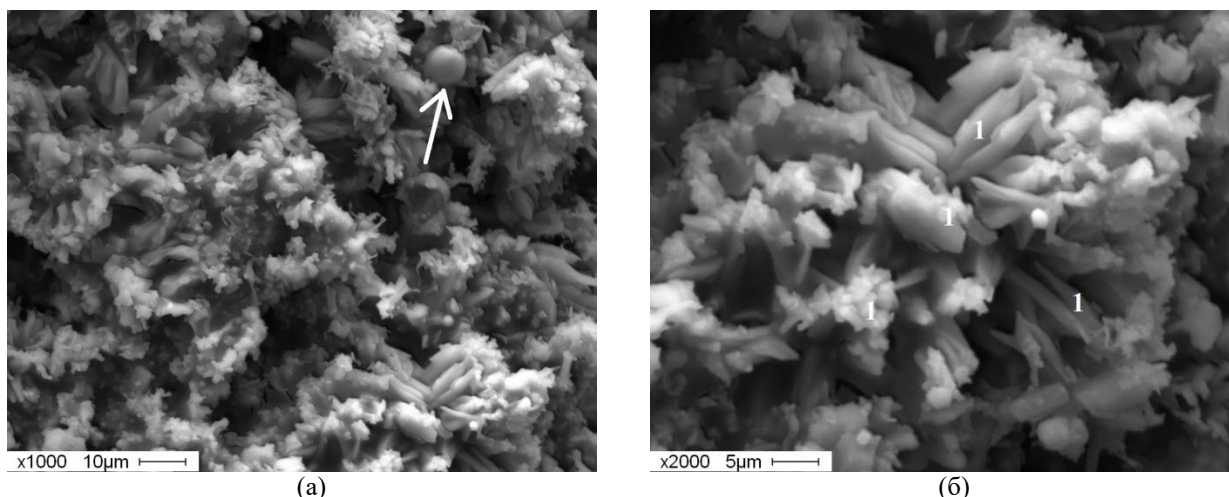


Рис. 1. Микроструктура продуктов горения смеси 60% $\text{FeSi}_2\text{-Si}$ + 25% FeSiN + 15% FeTiO_3 + 6% Al (стрелкой показана капля железокремниевое расплава).

3.5. Микроструктура продуктов горения

Результаты электронно-микроскопических исследований указывают на образование $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ кристаллизацией из железокремниевое расплава. Глобулярные образования (Рис. 1а) являются расплавом, представленным кремнием и железом. Продукты азотирования исходной смеси 60% $\text{FeSi}_2\text{-Si}$ + 25% FeSiN + 15% FeTiO_3 + 6% Al отражают многообразие протекающих в волне горения и за ее фронтом процессов образования и роста кристаллов и представляют собой сростки (5–10 мкм) мелких ограненных кристаллов,

бесформенные образования. По результатам элементного микроанализа данные морфологические разновидности продуктов горения – это твердый раствор на основе нитрида, поскольку их химический состав представлен кремнием, алюминием, кислородом и азотом (Рис. 1б, точки 1). Введение алюминия приводит к отсутствию «двухуровневых» нитевидных кристаллов, характерных для оксинитрида кремния. Это согласуется с данными РФА, которые указывают на отсутствие $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в продуктах синтеза.

4. Выводы

При азотировании методом СВС исходной порошковой смеси 65 % ферросилиций – 25 % азотированный ферросилиций – 15 % ильменит – 6 % Al получен композит $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, TiN, $\alpha\text{-Fe}$. Определены критические параметры, при которых не удалось реализовать горение: давление азота менее 2 МПа, диаметр образца менее 35 мм. Введение Al приводит к снижению либо устранению фазы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в продуктах горения по мере его увеличения в исходной смеси. Алюминий способствует образованию в продуктах горения твердого раствора на основе Si_3N_4 (SiAlON).

5. Список литературы

- [1] C.C. Ye, W.Q. Wei, X. Fu, C.H. Wang, and H.Q. Ru, Effect of sintering activation energy on Si_3N_4 composite ceramics, *Ceram. Int.*, vol. **48**(4), 4851, 2022; doi: 10.1016/j.ceramint.2021.11.021
- [2] F.L. Riley, Silicon nitride and related materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. **83**(2), 245, 2000; doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x
- [3] A.A.M. El-Amir, A.A. El-Maddah, E.M.M. Ewais, S.M. El-Sheikh, I.M.I. Bayoumi, and Y.M.Z. Ahmed, Sialon from synthesis to applications: an overview, *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. **9**(4), 1390, 2021; doi: 10.1080/21870764.2021.1987613
- [4] Ganesh, Development of $\beta\text{-SiAlON}$ based ceramics for radome applications, *Process. Appl. Ceram.*, vol. **5**(3), 113, 2011; doi: 10.2298/pac1103113g
- [5] S. Kurama, I. Schulz, and M. Herrmann, Wear properties of $\alpha\text{-}$ and $\alpha/\beta\text{-SiAlON}$ ceramics obtained by gas pressure sintering and spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. **31**(5), 921, 2011; doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.010
- [6] B. Joshi, J.S. Hoon, Y.K. Kshetri, G. Gyawali, and S.W. Lee, Transparent Sialon phosphor ceramic plates for white light emitting diodes applications, *Ceram. Int.*, vol. **44**(18), 23116, 2018; doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.119
- [7] Y. Zhang, D. Yao, K. Zuo, Y. Xia, J. Yin, H. Liang, and Y.-P. Zeng, The synthesis of single-phase $\beta\text{-Sialon}$ porous ceramics using selfpropagating high-temperature processing, *Ceram. Int.*, vol. **48**(3), 4371, 2022; doi: 10.1016/j.ceramint.2021.10.188
- [8] Q. Wang, Y.Y. Ge, Y. Chen, S.Y. Sun, Z.B. Tian, and J. Zhang, SHS of Eu^{2+} -doped $\beta\text{-SiAlON}$ phosphors: impacts of N_2 pressure and Si particle size, *Ceram. Int.*, vol. **43**(5), 4456, 2017; doi: 10.1016/j.ceramint.2016.12.095
- [9] 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. **30**, 236, 2021; doi: 10.3103/S1061386221040051