

УДК 666.3/.7, 66.017, 546.05

СИНТЕЗ АЗОТИРОВАННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ФЕРРОАЛЮМОСИЛИКОЦИРКОНИЯ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

К. А. Болгару, А. А. Рeger

Томский научный центр СО РАН, 634055 Томск, regerwork1@gmail.com

Рассмотрена возможность получения композиционного материала из ферросплава на основе нитридов кремния, алюминия и циркония методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Показано, что внесение азотсодержащей добавки на основе ферроалюмосиликоциркония в количестве до 35 % к исходному ферросплаву приводит к увеличению содержания азота, выходу основных нитридных фаз в продуктах горения, замедлению продвижения фронта волны горения и уменьшению максимальной температуры горения. Выявлено, что внесение предварительно азотированного материала более 20 % позволяет перевести режим распространения фронта волны горения в стационарный и получить продукты горения с макрооднородным составом. В условиях естественной фильтрации азота горением порошковой смеси на основе ферроалюмосиликоциркония и азотированного материала получен композит, состоящий из фаз AlN , Si_3N_4 , ZrN и $\alpha\text{-Fe}$.

Ключевые слова: синтез горением, СВС, азотирование, нитрид кремния, нитрид алюминия, нитрид циркония.

DOI 10.15372/FGV2023.9329

EDN CIAILN

ВВЕДЕНИЕ

Ряд нитридных материалов обладает уникальными физико-химическими свойствами и имеет достаточно широкий спектр применения [1–5]. Нитрид кремния, благодаря высокой прочности, износостойкости, устойчивости к тепловому удару и химической стабильности, применяется в интегральных схемах, биоинженерии, радиотехнике и т. д. [6]. Керамика на основе нитрида алюминия, характеризующаяся высокой теплопроводностью, низким коэффициентом теплового расширения, хорошей термической стабильностью, используется в солнечных элементах, светодиодах, акустических датчиках и т. д. [7]. Нитрид циркония, обладающий высокой температурой плавления, хорошей твердостью, электрической и химической стойкостью, находит применение в создании покрытий и изделий, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах [8].

На наш взгляд, наиболее подходящим способом получения данного класса соединений является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использо-

ванием в качестве исходной шихты дешевых и доступных ферросплавов. В качестве способа насыщения исходных материалов азотом наиболее предпочтителен процесс СВС, поскольку является энергоэффективным, экспрессным, экологичным и подразумевает использование простого оборудования [9–11]. Для инициирования реакции горения требуется небольшой энергетический импульс, и затем процесс идет в режиме самораспространения, путем передачи тепла от слоя к слою, что инициирует реакцию горения в каждом последующем слое.

В настоящий момент азотированием ферросплавов в режиме фильтрационного горения получают чистые порошки [12, 13], пористые материалы [14, 15], композиты для легирования стали [16, 17] и т. д. Азотирование простых ферросплавов методом СВС достаточно подробно описано в литературе [17–20]. Однако на данный момент мало изучено, но вызывает особый интерес использование сложных ферросплавов в процессах фильтрационного СВС. Сложными ферросплавами являются материалы, которые содержат в своем составе железо с двумя и более нитридообразующими элементами.

В данной работе проведено исследование влияния предварительно азотированной добавки на горение ферроалюмосиликоциркония

Доложено на 5-й Международной конференции «Новые материалы и наукоемкие технологии», 2–7 октября 2022, Томск.

© Болгару К. А., Рeger А. А., 2024.

(ФАСЦ) и фазовый состав продуктов фильтрационного горения на основе данного ферросплава. Ранее влияние основных параметров СВС на горение ФАСЦ исследовалось в работе [21]. Однако продукты азотирования в этой работе характеризовались малым количеством поглощенного азота и относительно небольшим содержанием основных целевых фаз. Увеличить количество поглощенного азота и выход основных нитридных фаз может позволить внесение азотсодержащей добавки, полученной одностадийным горением ФАСЦ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного материала использован ферроалюмосиликоцирконий промышленной марки ФСЦр30. ФАСЦ является многофазным материалом и включает в себя следующие фазы: $ZrSi_2$, $ZrAl_3$, $ZrFe_2$, $FeAl$, $Zr_4Fe_4Si_7$ и Al . По результатам химического анализа ФАСЦ содержит 27.1 % Fe, 21.6 % Zr, 25.9 % Si и 24.8 % Al. В качестве азотсодержащей добавки был использован продукт азотирования ФАСЦ в режиме горения в условиях естественной фильтрации азота при однократном сжигании. Данный продукт азотирования характеризуется относительно малым количеством поглощенного азота (14.63 %) и многофазным составом: AlN , ZrN , α -Fe, $FeSi$ и Si_3N_4 . Наличие фазы $FeSi$ свидетельствует о незавершенности процесса азотирования.

Перед синтезом исходные порошки измельчали в шаровой мельнице и высушивали при температуре 150 °С.

Азотирование исходной порошковой смеси на основе ФАСЦ с предварительно азотированной добавкой (до 42 %) проводили в установке постоянного давления объемом 3 л в условиях естественной фильтрации азота при давлении 6 МПа, диаметре образцов 40 мм, размере частиц менее 100 мкм и насыпной плотности образцов.

Перед синтезом порошковую смесь помещали в газопроницаемую сетку, установленную на непроводящей подставке, сверху засыпали поджигающий состав. К поджигающему составу подводили спираль для передачи электрического импульса с целью инициирования реакции горения. Затем подставку помещали в установку постоянного давления, которую герметично закрывали, устанавливали необходимое давление азота и инициировали горение. После прохождения фронта волны горения

и полного остывания образцы вынимали и отправляли на дальнейшее физико-химическое исследование.

Фазовый состав продуктов азотирования определяли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с использованием базы данных PDF-4. Содержание кислорода и азота определяли на приборе LEKO-ONH 836. Максимальную температуру горения измеряли с помощью вольфрам-рениевых термопар (BP 5/20). Показания термопар фиксировали при помощи аналого-цифрового преобразователя ЛА20USB. Затем полученные данные передавали на персональный компьютер и обрабатывали при помощи графического редактора.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Горение ФАСЦ протекает в нестационарном режиме. Этот режим неблагоприятен для процессов СВС, так как приводит к получению макро- и микронеоднородных образцов. Нестационарный режим горения требует температур, превосходящих температуры плавления соединений, входящих в состав исходной шихты, что приводит к усадке исходного материала и образованию фильтрационных трудностей. Для процессов СВС наиболее благоприятен стационарный режим, так как позволяет получать однородные образцы. Как видно на рис. 1,а, продукт азотирования ФАСЦ характеризуется большим количеством трещин и наличием расплавленных частиц. Внесение предварительно азотированного продукта в количестве 20 ÷ 45 % позволяет перевести режим горения в стационарный. В результате образец азотированной смеси на основе ФАСЦ с добавкой 35 % азотированного материала является макрооднородным, без наличия видимого расплава и трещин, как это видно на рис. 1,б.

Внесение предварительно азотированного материала до 35 % приводит к увеличению содержания азота в продуктах горения от 14.63 до 21.6 % (± 0.259 %). Происходит это за счет внесения в исходную шихту азота, который входит в состав предварительно азотированного материала, а также за счет поглощения азота из атмосферы реактора реакционноспособными компонентами исходной порошковой смеси в процессе ее горения. При увеличении азотсодержащей добавки соответственно увеличивается доля азота, внесенного в исходную порошковую смесь. Добавление азотированного материала в количестве 35 ÷ 45 % уменьшает

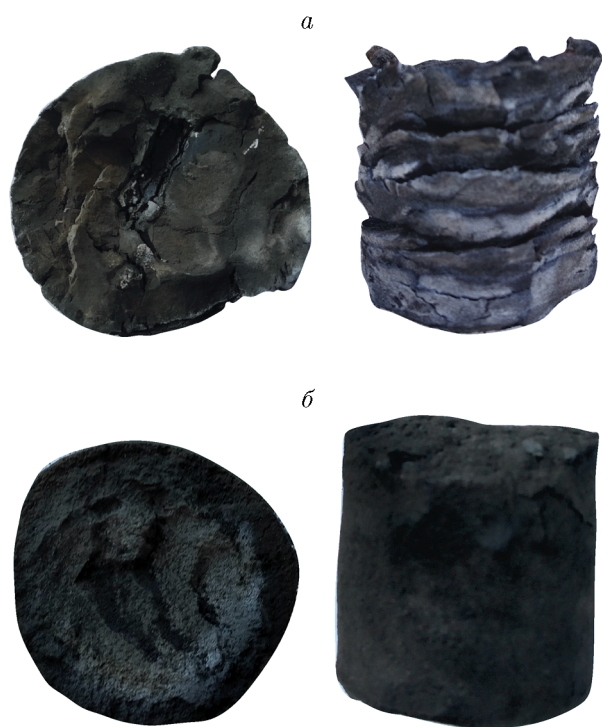


Рис. 1. Фотографии азотированных образцов ФАСЦ (а) и состава 65 % ФАСЦ + 35 % предварительно азотированного продукта (б)

содержание азота с 21.6 до 16.3 % (± 0.2 %). При увеличении добавки азотированного продукта до 45 % скорость распространения фронта волны горения снижается от 0.87 до 0.33 мм/с (± 0.04 мм/с). Данная зависимость связана с относительной инертностью азотированной добавки в процессах азотирования. При добавке более 35 % выделяющегося тепла становится недостаточно для поддержания устойчивого горения. Использование азотированной добавки в количестве более 45 % приводит к невозможности реализовать горение исходной порошковой смеси (рис. 2).

Добавление предварительно азотированного материала до 45 % к исходному ФАСЦ постепенно снижает максимальную температуру горения с 2120 до 1500 °С (± 60 °С) (рис. 3). Особенно интенсивное снижение максимальной температуры горения зафиксировано при добавке 35 ÷ 45 %. Данная зависимость объясняется относительной инертностью азотсодержащей добавки в процессах азотирования.

По результатам рентгенофазового анализа продукт азотирования ФАСЦ является многофазным материалом и содержит в своем составе фазы ZrN, AlN, Si₃N₄, α -Fe и FeSi (рис. 4,а).

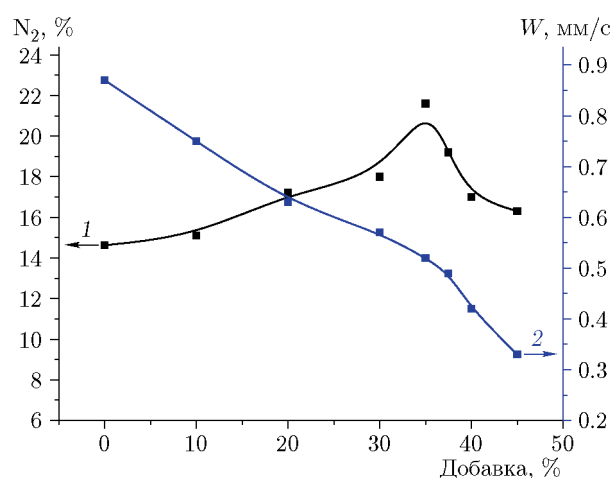


Рис. 2. Зависимость количества поглощенного азота (1) и скорости распространения фронта волны горения (2) от добавки предварительно азотированного материала

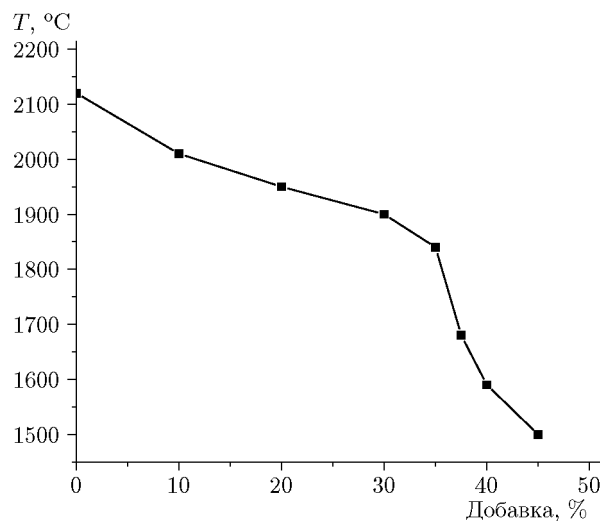


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры горения от количества добавки предварительно азотированного материала

Внесение предварительно азотированной добавки до 35 % уменьшает интенсивность рефлекса FeSi (рис. 4,б,в). Продукт азотирования порошковой смеси, включающей в себя 65 % ФАСЦ и 35 % предварительно азотированного материала, состоит из фаз ZrN, AlN, Si₃N₄ и α -Fe (рис. 4,в). При увеличении добавки предварительно азотированного материала свыше 35 % происходит образование фаз силицидов железа (FeSi и Fe₅Si₃) (рис. 4,г). Фазы силицида железа являются продуктами ступенчатой диссоциации и нежелательны в продукте горения, так как свидетельствуют о неполноте протекания процесса азотирования.

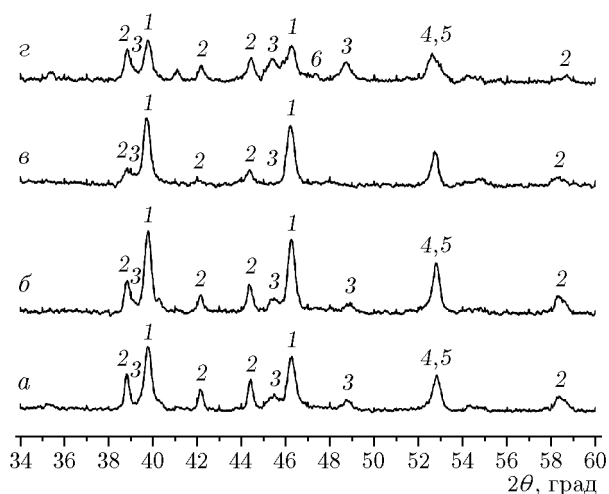


Рис. 4. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм азотированных материалов на основе смеси ФАСЦ с предварительно азотированной добавкой:

а — 0, б — 20 %, в — 35 %, г — 45 %; 1 — ZrN, 2 — AlN, 3 — Si₃N₄, 4 — α-Fe, 5 — FeSi, 6 — Fe₅Si₃

ВЫВОДЫ

1. Добавление азотсодержащей добавки 20 ÷ 45 % позволяет перевести режим горения в стационарный. При данном соотношении компонентов в исходной шихте продукты азотирования являются макрооднородными по всему объему.

2. Внесение предварительно азотированной добавки к исходному ФАСЦ до 35 % увеличивает количество азота в продукте горения (от 14.63 до 21.6 % (±0.2 %)) и замедляет продвижение фронта волны горения (от 0.87 до 0.33 мм/с (±0.04 мм/с)). Внесение азотированной добавки 20 ÷ 45 % приводит к снижению содержания азота в продуктах горения.

3. Внесение азотированного материала к исходному ФАСЦ до 45 % снижает максимальную температуру горения с 2120 до 1500 °C (±60 °C).

4. Внесение предварительно азотированного материала в количестве 35 % к исходному ФАСЦ позволяет получить материал, состоящий из ZrN, AlN, Si₃N₄ и α-Fe. Внесение азотированной добавки более 35 % приводит к образованию силицидных фаз (FeSi и Fe₅Si₃).

ЛИТЕРАТУРА

1. Grigoriev S. N., Hamdy K., Volosova M. A., Okunkova A. A., Fedorov S. V. Electrical dis-

- charge machining of oxide and nitride ceramics: A review // *Mater. Des.* — 2021. — V. 209. — 109965. — DOI: 10.1016/j.matdes.2021.109965.
2. Cao J., Meng T. L., Zhang X., Tan C. K. I., Suwardi A., Liu H. On functional boron nitride: Electronic structures and thermal properties // *Mater. Today Electron.* — 2022. — V. 2. — 100005. — DOI: 10.1016/j.mtelec.2022.100005.
3. Chen W., Zhao Z., Lou R., Li H., He N. Study on self-derived products of nanometer lignin in silicon nitride ceramics during sintering process // *Results Mater.* — 2021. — V. 12. — 100228. — DOI: 10.1016/j.rinma.2021.100228.
4. Zhang J., Hu H., Liu X., Li D.-S. Development of the applications of titanium nitride in fuel cells // *Mater. Today Chem.* — 2019. — V. 11. — P. 42–59. — DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.10.005.
5. Zhao Y., Dong S., Hu P., Zhao X., Hong C. Recent progress in synthesis, growth mechanisms, properties, and applications of silicon nitride nanowires // *Ceram. Int.* — 2021. — V. 47, N 11. — P. 14944–14965. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.02.139.
6. Aguirre T. G., Cramer C. L., Mitchell D. J. Review of additive manufacturing and densification techniques for the net- and near net-shaping of geometrically complex silicon nitride components // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2022. — V. 42, N 3. — P. 735–743. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.11.001.
7. Yao X., Pu W., Zhang S., Lu W., Chu D., Yang J., Wang W. Aluminum nitride nanoparticles with high purity prepared via urea glass route under different sintering conditions // *Mater. Chem. Phys.* — 2022. — V. 287. — 126280. — DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.126280.
8. Zhao S., Song J., Xu R., et al. Fabrication of zirconium nitride nanopowder with a high specific surface area by introducing fructose as a double-function additive // *Ceram. Int.* — 2021. — V. 47, N 16. — P. 23267–23274. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.05.039.
9. Мазной А. С., Кирдяшкин А. И. Влияние исходных параметров реагирующей системы на структуру пористости продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *Физика горения и взрыва.* — 2014. — Т. 50, № 1. — С. 69–77. — EDN: SMBIHX.
10. Вадченко С. Г., Бусурина М. Л., Суворова Е. В., Мухина Н. И., Ковалев И. Д., Сычев А. Е. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез механоактивированных смесей в системе Co—Ti—Al // *Физика горения и взрыва.* — 2021. — Т. 57, № 1. — С. 58–64. — DOI: 10.15372/FGV20210106. — EDN: HRLQED.
11. Кочетов Н. А. Влияние механической активации и содержания металлической связки на горение в системе Ti + 2B + x(Fe + Co +

- Cr + Ni + Al) // Физика горения и взрыва. — 2022. — Т. 58, № 2. — С. 49–57. — DOI: 10.15372/FGV20220205. — EDN: DHFJHS.
12. **Чухломина Л. Н., Максимов Ю. М., Ахунова З. С.** Получение нитрида кремния методом кислотного обогащения продуктов горения ферросилиция в азоте // Изв. вузов. Цв. металлургия. — 2007. — № 5. — С. 65–69. — EDN: JVVML.
 13. **Bolgaru K., Reger A., Vereshchagin V., Akulinkin A.** Combustion synthesis of β -SiAlON from a mixture of aluminum ferrosilicon and kaolin with nitrogen-containing additives using acid enrichment // Ceram. Int. — 2023. — V. 49, N 2. — P. 2302–2309. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.198.
 14. **Bolgaru K., Reger A., Vereshchagin V., Akulinkin A.** Combustion synthesis of porous ceramic β -Si₃N₄-based composites with the use of ferroalloys // Ceram. Int. — 2021. — V. 47, N 24. — P. 34765–34773. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.09.198.
 15. **Манжай В. Н., Фуфаева М. С., Болгару К. А., Ререр А. А.** Структурирование мелкодисперсного ферросиликоалюминия для получения нитридсодержащей керамики // Журн. прикл. химии. — 2021. — Т. 94, № 6. — С. 716–721. — DOI: 10.31857/S0044461821060050. — EDN: TNLKVO.
 16. **Манашев И. Р., Гаврилова Т. О., Шатохин И. М., Зиятдинов М. Х.** Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Теория и технология металлург. про-ва. — 2019. — № 4. — С. 4–12. — EDN: XVEIOK.
 17. **Зиятдинов М. Х., Шатохин И. М.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотированного феррохрома // Сталь. — 2009. — № 9. — С. 48–50.
 18. **Чухломина Л. Н., Максимов Ю. М., Витушкина О. Г., Голобоков Н. Н., Верещагин В. И.** Фазовый состав и морфология продуктов горения ферросилиция в азоте // Стекло и керамика. — 2007. — № 2. — С. 28–30. — EDN: NYUOLN.
 19. **Зиятдинов М. Х., Шатохин И. М., Леонтьев Л. И.** Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть 1. Металлургический СВС процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2018. — Т. 61, № 5. — С. 339–347. — DOI: 10.17073/0368-0797-2018-5-339-347. — EDN: XQBLQT.
 20. **Глазунов А. А., Максимов Ю. М., Чухломина Л. Н., Браверман Б. Ш., Аврамчик А. Н.** Горение ферротитана в азоте // Физика горения и взрыва. — 2020. — Т. 56, № 2. — С. 17–21. — DOI: 10.15372/FGV20200203. — EDN: YUKTBV.
 21. **Болгару К. А., Верещагин В. И., Ререр А. А.** Синтез композиции нитридов кремния, алюминия и циркония азотированием в режиме горения сложного ферросплава — ферроалюмосиликоциркония // Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология. — 2021. — Т. 64, № 7. — С. 68–74. — DOI: 10.6060/ivkkt.20216407.6362.

*Поступила в редакцию 16.03.2023.
Принята к публикации 05.04.2023.*