

Синтез композиции SiAlON-SiC-Fe на основе ферросиликоалюминия, оксида алюминия и шунгита в режиме горения

А.А. Невмывака, К.А. Болгару*

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

**kaa151@mail.ru*

Аннотация. Металлокерамические композиты синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Для получения сиалона и карбида кремния в состав исходной шихты вводили глинозем и углеродсодержащую породу – шунгит. Методом рентгеновской дифракции изучено влияние количества добавки шунгита на фазовый состав полученных материалов. Показано, что применение шунгита в качестве инертной добавки в шихту в количестве 10–15% способствует полноте реакции азотирования ферросиликоалюминия и выходу фаз сиалона, железа, а также образованию карбида кремния, обладающего полупроводниковыми свойствами.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбид кремния, сиалон, металлокерамические композиты.

1. Введение

В настоящее время особый интерес проявляется в поиске и разработке новых керамических материалов, обладающих высокой прочностью, термической стойкостью, а также химической инертностью ко многим агрессивным средам [1, 2]. Одним из таких материалов является β -сиалон, который представляет собой твердый раствор переменного состава, образующийся на основе нитрида кремния путем замещения атомов кремния алюминием и атомов азота кислородом. Поскольку сиалон обладает стабильностью при высоких температурах (1500–1800 °С), значительными показателями коррозионной, жаро- и износостойкости, большой твердостью и прочностью, а так же стойкостью к агрессивным средам, то и сам сиалон и соединения на его основе являются одними из востребованных и перспективных соединений в материаловедении [3]. Особый практический интерес представляют материалы на основе сиалоновых соединений, модифицированных карбидом кремния, которые могут выступать в качестве катализаторов и их носителей [4].

Существует большое многообразие методов получения нитридов и карбидов, одним из которых является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Метод отличается высокой производительностью в сочетании с энергоэффективностью, что весьма важно в условиях современного промышленного производства. Технология значительно упрощается, а себестоимость получаемой керамики снижается, благодаря использованию сырья, не подвергнутого глубокой химической очистке. В качестве такого сырья может служить некондиционная пыль от производства ферросплавов, а также минерального сырья с низкой степенью очистки, например, горных пород, содержащих аморфный углерод.

Целью настоящей работы являлось определение влияния добавки шунгита на азотирование смеси ферросиликоалюминия и оксида алюминия в процессе СВС. С этой целью состав исходной шихты, состоящей из ферросиликоалюминия и оксида алюминия, разбавляли шунгитом Зажогинского месторождения.

2. Материалы и методы

Объектами исследования являлись модифицированные композиты на основе сиалона и карбида кремния, полученные методом самораспространяющегося синтеза (СВС). Фазовый

состав материалов изучали методом рентгеновской дифракции (РД) на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, «Shimadzu»). В качестве исходного сырья использовался ферросиликоалюминий (ФСА) марки ФС65А15. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) исходный ФСА представлял собой многофазный материал, состоящий из кремния и высокотемпературного лебоита (FeSi_2). Микрорентгеноспектральный анализ исходного ФСА показал, что алюминий в основном находится в составе твердого раствора на основе FeSi_2 , образуя две фазы с различным соотношением кремния и алюминия: $\text{FeSi}_{2.2}\text{Al}_{0.4}$ и $\text{FeSi}_{1.6}\text{Al}_{2.2}$. В качестве примесных присутствуют фазы: Al_2O_3 и $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$. По данным химического анализа содержание в сплаве кремния составляет 60.1 мас.%, алюминия – 13.2 мас.%, железа – 26.7 мас.%. В исследованиях применялся промышленный оксид алюминия (чистый), произведенный по ТУ 6-09-426-75, а также шунгит Зажогинского месторождения включающий в себя 53–58 мас.% SiO_2 и около 30 мас.% углерода.

Данные рентгеноструктурного анализа обрабатывали, используя программу полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.5 и уравнение Шеррера. Определение общего содержания азота и кислорода проводили на приборе LECO – ONH836 (США).

Смешение исходных компонентов проводили в керамических барабанах, объёмом 5 литров в течении 20 минут при соотношении мелющих тел 1/10.

Образцы сжигались в установке постоянного давления по методике [5]. Порошок ФСА засыпали в цилиндрические трубки из металлической сетки диаметром 40 мм. Образцы сжигались в установке постоянного давления, при давлении азота 6 МПа. Воспламенение осуществлялось от порошкообразной поджигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. После прохождения фронта горения, образец выдерживался в атмосфере азота до полного остывания, затем давление сбрасывалось, а продукт СВС извлекали из установки для дальнейших исследований.

3. Результаты и обсуждение

Эксперименты показали, что горение ферросиликоалюминия в азоте происходит в нестационарном режиме, образец макро неоднороден, имеет сколы и трещины с неравномерным распределением фаз по объёму (Рис. 1а). В продукте горения помимо $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ остается достаточное количество продуктов ступенчатой диссоциации ФСА-силицидов железа. С целью уменьшения фаз силицидов железа и главным образом перехода нитрида кремния в $\beta\text{-SiAlON}$ шихту добавляли 22 мас.% Al_2O_3 . Таким образом введение данной добавки позволяет получить продукт синтеза содержащий фазы $\beta\text{-SiAlON}$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Для повышения активности материалов на основе сиалона также представляло интерес введение в их состав углеродсодержащих соединений. С этой целью состав исходной шихты, состоящей из кремния, разбавляли шунгитом Зажогинского месторождения. Долю шунгита в шихте варьировали в интервале 0–30 мас.%. Шунгит является инертной добавкой, поскольку не подвергается азотированию, включает 53–58 мас.% SiO_2 и около 30 мас.% углерода и может увеличить глубину протекания реакции, то есть выход сиалоновой фазы.

Значительное содержание углерода в шунгите может приводить к образованию карбидов. Как показали исследования, увеличение доли шунгита более 10 мас.% при азотировании смеси ФСА и оксида алюминия позволяет перевести нестационарный режим горения в стационарный, а продукт горения представляет собой однородный по всему объёму пористый материал (Рис. 1б). Организовать процесс горения смеси ФСА и оксида алюминия при разбавлении шихты более 30 мас.% не удалось. С увеличением добавки шунгита скорость распространения волны горения падает. Причём количество поглощаемого

азота заметно уменьшается при увеличении степени разбавления шихты в интервале 10–30 мас.% (Рис. 2).

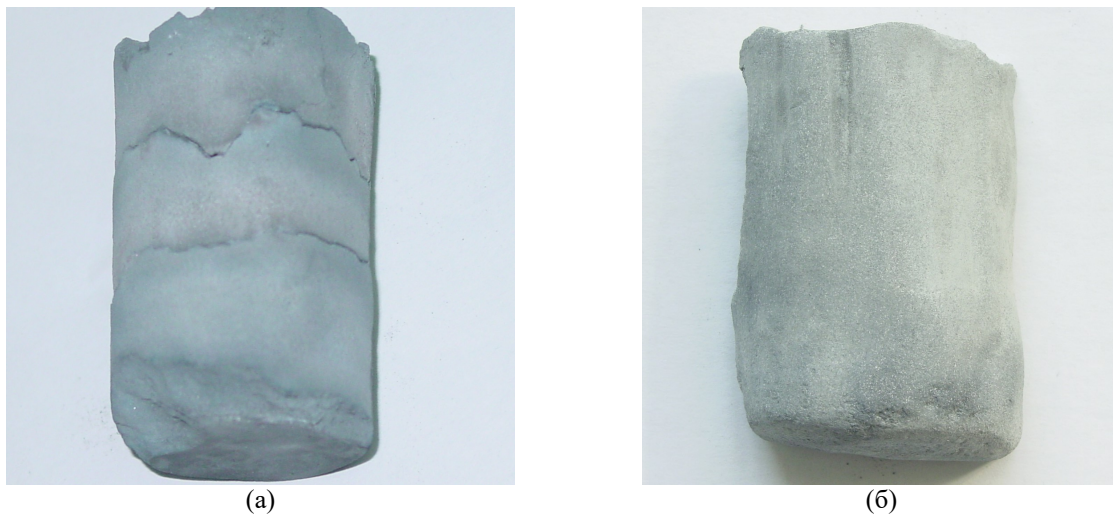


Рис. 1. Фотографии продукта горения ферросиликоалюминия в азоте без добавок (а) и с добавкой оксида алюминия (б), $P_{N_2} = 6$ МПа, $d = 40$ мм.

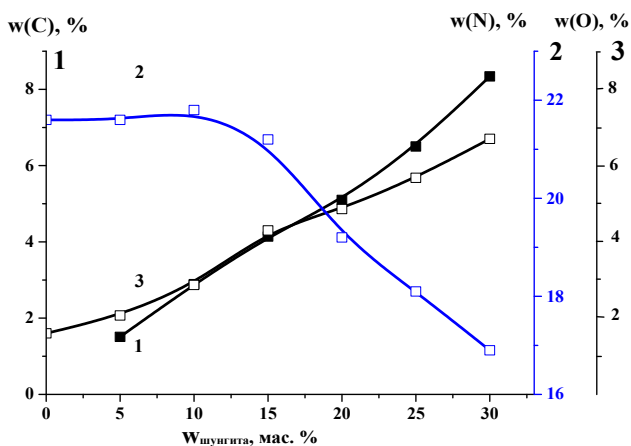


Рис. 2. Зависимость массовой доли (%) углерода (1), азота (2) и кислорода (3) в продуктах горения смеси ферросиликоалюминия и оксида алюминия от величины добавки шунгита.

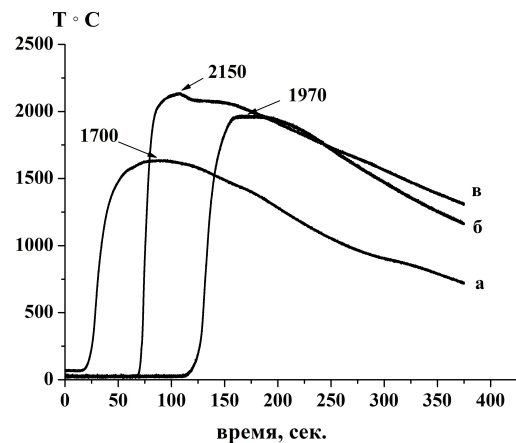


Рис. 3. Термограммы процесса горения ферросиликоалюминия в азоте: а – ФСА без добавок, б – Смесь ФСА и глинозема, в – Смесь ФСА и глинозема с добавкой шунгита 15 мас. %.

По-видимому, разбавление шихты шунгитом приводит к двойному эффекту. С одной стороны, увеличение инертной добавки снижает температуру горения, от 2150 °С до 1700 °С, о чем свидетельствуют термограммы процесса (Рис. 3).

Уменьшение температуры горения происходит вследствие того, что в процессе азотирования общая реакционная масса увеличивается, а инертный разбавитель не вносит вклад в тепловыделение. С другой стороны, разбавление влияет на характер фильтрации азота в шихте. При увеличении добавки шунгита замедляются процессы спекания в материале, что повышает газопроницаемость образца.

Таким образом, получение продукта с наибольшей глубиной превращения и более однородной макроструктурой достигается при разбавлении шихты шунгитом на 15 мас.% (Рис. 2). Фазовый состав продуктов горения существенно зависит от количества инертной добавки.

На Рис. 4 приведены фрагменты рентгенограмм синтезированных образцов. Композиты включают следующие фазы: β - Si_3N_4 , β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, α -Fe, Fe_xSi_y , SiC. Видно (Рис. 4а), что в отсутствие шунгита и оксида алюминия продукт синтеза имеет достаточное количество силицидов железа, а фаза β - Si_3N_4 преобладает над фазой β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$.

При введении в шихту 15 мас.% шунгита рефлексы β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ значительно преобладают над рефлексами β - Si_3N_4 , а продукты горения практически не имеют в своем составе исходных реагентов. Увеличение рефлекса продукта синтеза – фазы α -железа указывает на более глубокое протекание реакции. Дальнейшее разбавление шихты шунгитом приводит к значительному снижению температуры синтеза и вследствие этого к понижению степени азотирования. При этом в продуктах горения наблюдается значительное количество непрореагировавших исходных компонентов (Fe_xSi_y).

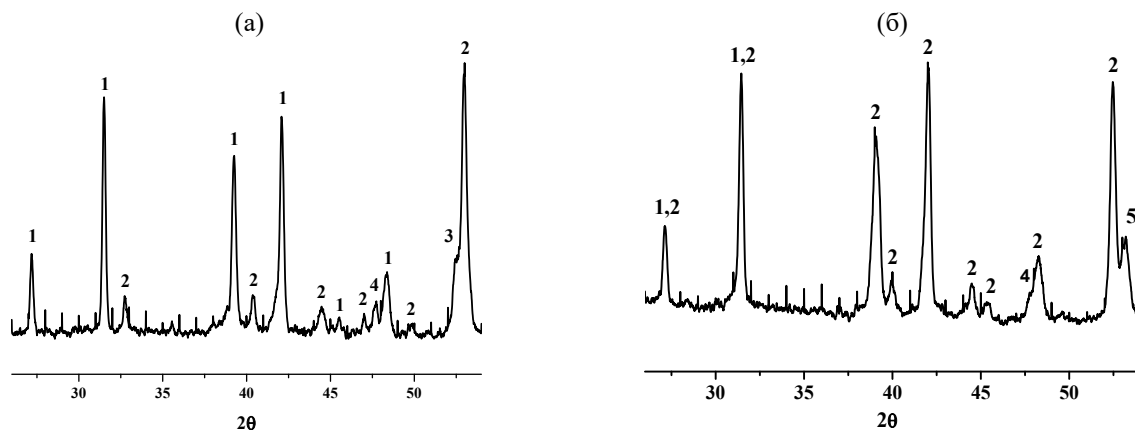


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм композиционных материалов, синтезированных с различными добавками шунгита, мас. %: а – 0 %; б – 15 %, 1 – Si_3N_4 , 2 – β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, 3 – Fe_xSi_y , 4 – α -Fe.

4. Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали возможность азотирования смеси ферросиликоалюминия и оксида алюминия с шунгитом в режиме горения. При 15 мас.% разбавлении шихты получен плотно спеченный азотсодержащий материал с максимальным содержанием азота 21.2%. Исследованы некоторые закономерности процесса азотирования, в том числе установлены стабильные условия иницирования процесса: давление газообразного азота в диапазоне 4–6 МПа, диаметр образца более 40 мм, количество добавки шунгита до 30 мас.%. Установлен фазовый состав продуктов горения.

5. Список литературы

- [1] L. Qiu, D. A. Guzonas, and J. Qian, Applying the Alkali-Activation Method to Encapsulate Silicon Nitride Particles in a Bioactive Matrix for Augmented Strength and Bioactivity, *J. Nucl. Mat.*, vol. **476**, 293, 2016; doi: 10.3390/ma17020328
- [2] S. Somiya, Hydrothermal corrosion of nitride and carbide of silicon, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 67 (1-3), 157, 2001; doi: 10.1016/S0254-0584(00)00434-X
- [3] X. Li, L. Li, L. Xu, S. Wang, J. Liu, E. Xu, X. Liu, C. Ma, J. Cui, and J. Gao, Preparing β -SiAlON ceramic foam filters with high oxidation resistance, *Ceramics International*, vol. **49**, (22), 34510, 2023; doi: 10.1016/j.ceramint.2023.08.075
- [4] A. Akulinkin, K. Bolgaru, and A. Reger, Facile synthesis of porous g- $\text{C}_3\text{N}_4/\beta$ -SiAlON material with visible light photocatalytic activity, *Mat. Let.*, vol. **305**, 130788, 2021; doi: 10.1016/j.matlet.2021.130788
- [5] А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская, Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений, Докл. АН СССР, т. **204** (2), 366, 1972