

# Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$ с использованием ферросилиция и цирконового концентрата

Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, Ю. М. Максимов

---

Показана возможность получения композиционного керамического порошка на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$  в режиме горения с использованием в качестве сырья пылевидных отходов ферросилиция и цирконового концентрата. Исследован процесс высокотемпературного взаимодействия шихты «ферросилиций + циркон» с газообразным азотом с применением комплексного метода.

---

## Введение

При создании композиционных материалов зачастую удается получить изделия с уникальными свойствами. Известен целый ряд композиций на основе нитридов бора, алюминия, кремния с металлоподобными соединениями, которые обладают высокой химической и термической стойкостью и получаются как традиционными способами [1 – 3], так и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС). В настоящее время СВС-технология получения неорганических материалов, созданная в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) под руководством академика А.Г.Мержанова и профессора И.П.Боровинской, позволяет получать такие керамические материалы как  $\text{AlN}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{AlN} - \text{TiB}_2$ ,  $\text{BN} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{BN}_x\text{C}_y$ ,  $\text{SiAlON}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{BN}$  и др. [4 – 8].

Для получения высокоплотной керамики на основе нитрида кремния используются активирующие кислородсодержащие добавки. Как правило, это оксиды  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . К числу активаторов относится также и диоксид циркония [9].

Согласно [10] введение в нитрид кремния диоксида циркония увеличивает трещиностойкость материала за счет фазовых превращений, осуществляющихся с существенным объемным эффектом. В работе [11] из нитрида кремния и диоксида циркония создан электроизоляционный огнеупорный

материал. Композиция на основе нитрида кремния, содержащая до 30 % диоксида циркония, используется как биоматериал для имплантации и замены суставов [12]. Авторами показано, что нитрид кремния, как и диоксид циркония, обладает уникальными свойствами как биологический материал и чрезвычайно хорошей совместимостью с биологическими организмами.

В настоящее время для получения материалов на основе композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$  чаще всего используются готовые порошки нитрида кремния и диоксида циркония, которые смешивают и измельчают (чаще всего самым простым и доступным способом в шаровых мельницах, в результате чего порошки загрязняются), затем отмывают от намотанного железа кислотой и далее компактируют тем или иным способом.

Промышленные технологии получения диоксида циркония из цирконового концентрата сложны и энергозатратны, поскольку циркон является одним из самых стойких и трудновскрываемых минералов. В технологиях получения диоксида циркония прямые способы переработки цирконового концентрата (плазменное плавление, спекание с добавками щелочноземельных оксидов и фторидом алюминия, плавление в дуговых печах) считаются наиболее экономичными. Однако их применяют в том случае, когда не требуется высокая чистота. Для получения более чистого оксида циркония используют методы, включающие перевод циркония в раствор и его

последующее селективное осаждение. Энергоемкость и многостадийность существующих технологий получения диоксида циркония из цирконового концентрата приводит к тому, что цены на продукцию ( $ZrO_2$ ) на порядок выше стоимости самого концентрата.

В настоящей работе представлены результаты исследований процесса получения композиционного керамического порошка на основе  $Si_3N_4 - ZrO_2$  методом СВС, с использованием относительно дешевого сырья, каким являются цирконовый концентрат и промышленный ферросилиций или пылевидные отходы, возникающие при его дроблении.

### Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали пылевидные отходы ферросилиция марки ПУД 75, представляющие собой полидисперсный порошок с размером частиц менее 160 мкм и с содержанием кремния 82,0 масс. %. По результатам рентгенофазового анализа сплав представлял собой двухфазный материал, состоящий из кремния и высокотемпературного лебонита ( $FeSi_2$ ). Цирконовый концентрат Туганского месторождения Томской области, содержащий 63,15 масс. %  $ZrO_2$  (остальное — диоксид кремния и примеси по ТУ У 14-10-015-98), измельчали в шаровой мельнице до размера частиц менее 160 мкм. Перед синтезом порошки исходных компонентов смешивали и подвергали сушке в вакуумном сушильном шкафу при температуре 150–200 °С для удаления влаги и летучих примесей. Шихту засыпали в цилиндрические трубки из металлической сетки диаметром 32–60 мм. Образцы сжигали в установке постоянного давления в атмосфере газообразного азота (ГОСТ 9293-74), с содержанием азота 99,996 об. %. Давление азота изменялось в диапазоне от 2 до 10 МПа. Воспламенение образцов 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, продукт извлекался из установки для дальнейших исследований.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре ДРОН-2 с использованием Со-излучения. Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью электронного микроскопа JEM-100СХП с растровой приставкой ASID-4D (JEOL, Япония).

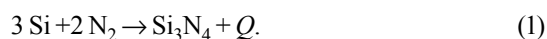
Термический анализ проводили на анализаторе SDT Q 600. Скорость нагрева образца составляла

20 град./мин. Навеска исследуемого порошка — 10–12 мг. Для проведения исследований использовали порошки ферросилиция с размером частиц менее 80 мкм.

Количество азота, усвоенное в процессе горения, предварительно определяли по привесу, а более точно на приборе TN–114 (LECO) по стандартной методике, в которой используется метод горячей экстракции, основанный на восстановительном плавлении анализируемых образцов в среде химически чистого инертного газа.

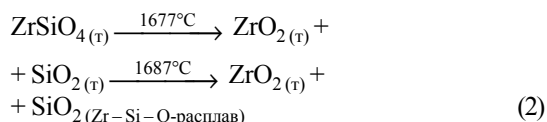
### Результаты и их обсуждение

При взаимодействии ферросилиция с азотом в режиме горения тепловыделение осуществляется за счет взаимодействия кремния с азотом:



Реакция (1) настолько экзотермична (751 кДж/моль), что для предотвращения процессов коагуляции расплавленных частиц исходного сплава и диссоциации продукта горения ( $Si_3N_4$ ) в исходный ферросилиций вводят до 70 масс. % предварительно азотированного ферросилиция. При этом максимальная температура горения достигает 2100 °С [13, 14].

Как показали эксперименты, в присутствии добавок цирконового концентрата тепло, выделяющееся по реакции (1), индуцирует эндотермический процесс диссоциации циркона. (В данном случае реакцию (1) можно считать первичной или индуцирующей, а реакцию (2) — вторичной или сопряженной). При этом циркон разлагается на составляющие его оксиды  $ZrO_2$  и  $SiO_2$ . В литературе согласованных данных по температуре диссоциации циркона нет, поскольку этот процесс существенно зависит от его чистоты. По разным данным [15] диссоциация циркона начинается при температуре 1540–1800 °С и зависит от содержания щелочных и щелочноземельных оксидов, а также FeO, которые снижают температуру диссоциации вследствие связывания кремнезема. В соответствии с диаграммой состояния [16] диссоциация циркона начинается при температуре 1677 °С и протекает по схеме



с образованием диоксида циркония и высококремнеземистого цирконийсиликатного расплава. В процессе СВС последний, взаимодействуя с железокремниевым расплавом по схеме

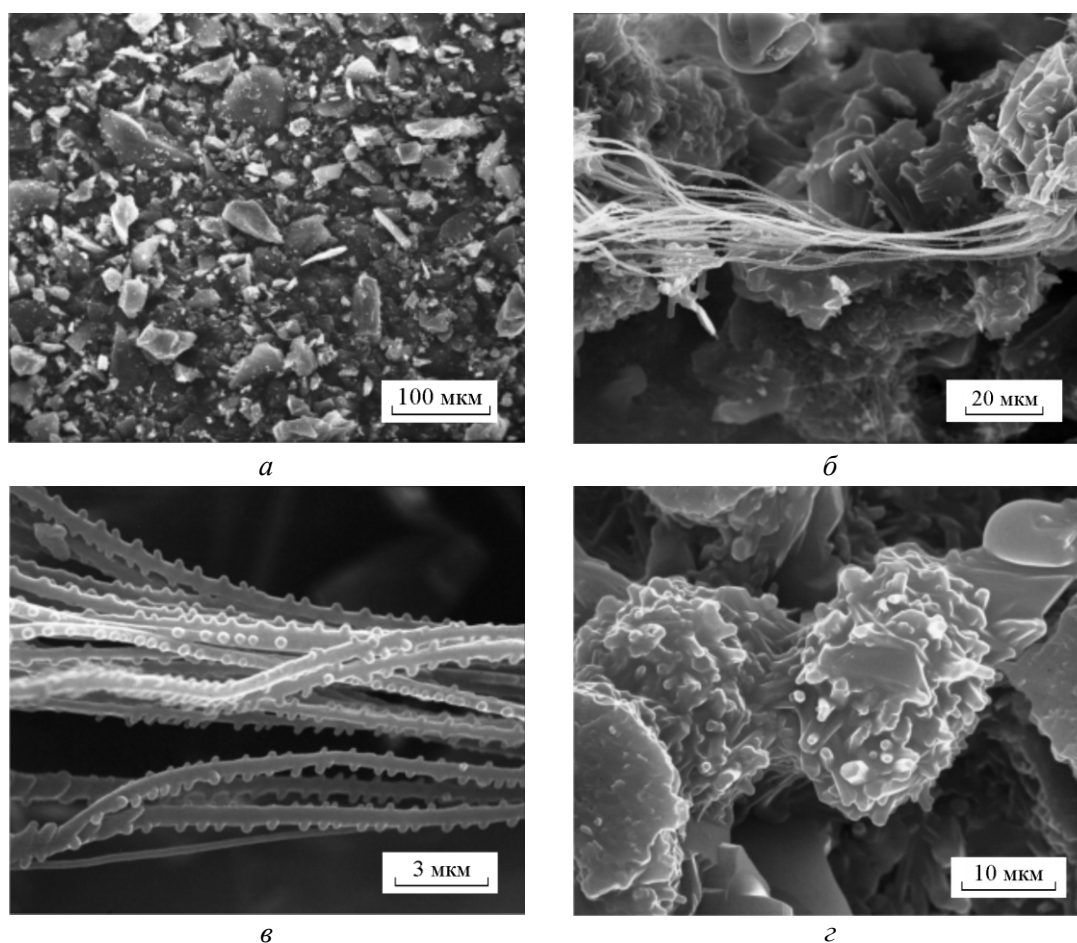


Рис.1. Микроструктура исходной порошковой смеси (а) и продукта ее горения в азоте (б, в – наружная часть образца; з – центральная часть).

$\text{SiO}_2$  (Zr-Si-O-расплав) + Si (Fe-Si-расплав)  $\rightarrow$   $\text{SiO}_{(r)}$ , образует газообразный монооксид кремния, который азотируется в газовой фазе и конденсируется в более холодной (наружной) части образца в виде оксинитрида кремния ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ). Результаты рентгенофазового анализа наружной и центральной частей сгоревшего образца свидетельствуют о том, что наружный слой действительно обогащен оксинитридом кремния.

Результаты исследования микроструктуры исходной порошковой смеси ферросилиция с цирконом и продукта ее азотирования представлены на рис. 1. Как видно из микрофотографий, исходный порошок представляет собой колотые, неправильной формы частицы. Продукты горения морфологически неоднородны и представлены в основном двумя типами: нитевидными кристаллами — “вискерами”, имеющими диаметр около 0,5 мкм и длину более 100 мкм (рис. 1б, в), и более мелкими ограниченными кристаллами, которые имеют в сечении шести-

гранник (рис. 1з). Мелкие кристаллы сростаются между собой с образованием крупных (10–40 мкм).

Детальное исследование микроструктуры нитевидных кристаллов (рис. 1в) показало, что перпендикулярно основной “нити” располагаются в определенном порядке мелкие кристаллы, размер которых не превышает диаметра “вискера”. “Двухуровневые” нитевидные кристаллы формируются при конденсации из газовой фазы, вероятно, по двум механизмам: “пар – жидкость – кристалл” (ПЖК) и “кристалл – газ”. Присутствие таких кристаллов обнаружено только в наружной части образца. Следует отметить, что проведенные ранее исследования микроструктуры продуктов горения в азоте ферросилиция (без добавок циркона) не выявили образования “двухуровневых” кристаллов ни в центральной, ни в наружной частях сгоревшего образца.

По результатам РФА продуктов горения ферросилиция в азоте установлено [17], что при оптимальных условиях синтеза они состоят из нитрида

кремния ( $\beta + \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  или  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ) и железа ( $\alpha\text{-Fe}$ ) и не содержат оксинитрида кремния ( $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ). Сопоставляя данные электронно-микроскопических исследований и рентгенофазового анализа, можно предположить, что “двухуровневые” нитевидные кристаллы представляют собой оксинитрид кремния.

Как известно, исследование конкретных химических превращений в процессе СВС весьма затруднительно, поскольку скорость превращения исходных реагентов в продукты достаточно велика. “Смоделировать” процесс СВС-азотирования и при этом зафиксировать протекающие физические и химические превращения, сопровождающиеся экзо- или эндотермическими эффектами, было решено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), а изменение массы образца в процессе азотирования с помощью термогравиметрического метода (ТГ). ДСК-ТГ-анализ был проведен для следующих составов: циркон; ферросилиций; ферросилиций с добавкой 60% циркона. Программированный нагрев циркона до 1500 °С не выявил изменений веса, ТГ-кривая представляла собой практически прямую линию. На кривой ДСК обнаружен незначительный эндотермический эффект с минимумом при температуре 1566 °С не сопровождающийся изменением веса, что можно объяснить плавлением примесных соединений ( $\text{TiO}_2$ , FeO), присутствующих в цирконе.

На рис. 2 представлены результаты ДСК-ТГ-анализа ферросилиция (кривые 1, 4) и смеси ферросилиций + циркон (кривые 2, 3) в атмосфере азота. В соответствии с термографическими данными на кривой ДСК (рис.2, кривая 4) регистрируется эндотермический эффект с максимумом при температуре около 1214 °С, соответствующий плавлению эвтектики  $\text{FeSi}_2 - \text{Si}$ , что согласуется с диаграммой

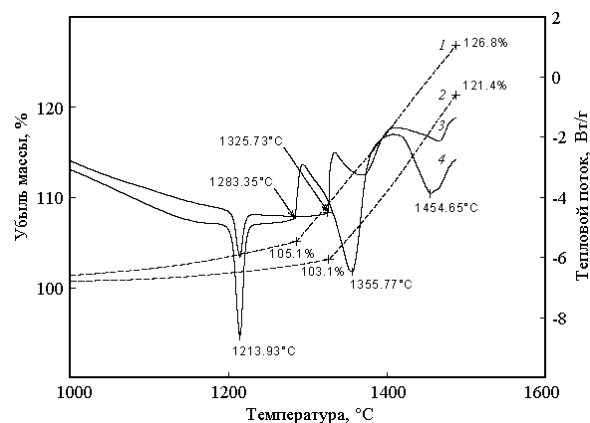


Рис. 2. Результаты ДСК- (3, 4), ТГ-анализа (1, 2) порошков ферросилиция (1, 4) и ферросилиция с добавкой 60 % циркона (2, 3) в азоте.

состояния системы Fe – Si. Однако появление жидкой фазы ускоряет процесс азотирования не сразу, а лишь начиная с 1283 °С. Эта “задержка” вероятно вызвана тем, что вокруг частицы до момента плавления по твердофазному механизму образовалась пленка нитрида кремния, которая препятствует взаимодействию расплава и газообразного азота. При дальнейшем нагревании, когда температура достигает некоторого критического значения, расплав прорывает “скорлупу” из нитрида кремния, и на кривой ДСК (4) наблюдается резкий подъем, соответствующий экзотермическому взаимодействию железо-кремниевое расплава с азотом. На кривой ТГ (1) этому моменту соответствует увеличение массы поглощенного азота.

На кривой ДСК азотирования ферросилиция, кроме эндотермического эффекта с максимумом при 1214 °С и экзотермического эффекта образования нитрида кремния при 1283 °С, имеются еще два эффекта: широкий эндотермический пик при 1355 °С и эндотермический эффект с максимумом при 1454 °С, которые соответствуют фазовым превращениям в системе Fe – Si в соответствии с диаграммой состояния [18].

В целом процесс азотирования ферросилиция имеет две характерные стадии, отличающиеся скоростью превращения. Скорость азотирования нарастает с повышением температуры, а активное азотирование начинается при температуре свыше 1283 °С.

При введении в исходный ферросилиций 60 %-ной добавки циркона ход ДСК-, ТГ-кривых качественно совпадает с аналогичными кривыми для ферросилиция без добавок. Величина эндо-эффектов на кривой ДСК (3) закономерно уменьшается пропорционально концентрации ферросилиция в смеси. Как видно из рис. 2 (кривая 2), стадия активного азотирования сдвигается в более высокотемпературную область (1325 °С), что связано с тем, что часть тепла, необходимого для реакции азотирования, расходуется на прогрев циркона. В целом при азотировании ферросилиция с добавкой циркона поглощается меньше азота (121,4 % против 126,8 % для чистого ферросилиция). Однако степень азотирования ферросилиция в присутствии циркона выше, чем без него, поскольку в диапазоне исследуемых температур (20 – 1500 °С) тугоплавкий циркон обеспечивает фильтрацию азота к реакционной зоне за счет уменьшения процессов плавления ферросилиция.

Физико-химические процессы, протекающие в условиях программированного нагрева, вероятно, могут реализоваться в условиях СВС-азотирования в

той части образца, где температура не превышает 1500°C, тем более, что скорость распространения фронта горения при разбавлении ферросилиция цирконом невысока и составляет 0,1 – 0,2 мм/с.

При увеличении температуры горения в реакционной волне выше 1687°C циркон диссоциирует по реакции (2) с образованием высококремнеземистого цирконийсиликатного расплава, что увеличивает общее количество расплава в волне горения. Это в свою очередь затрудняет фильтрацию азота к зоне реакции, что сказывается на степени азотирования образца. Продукты горения с максимальной степенью азотирования были получены в присутствии добавок к исходной шихте “ферросилиций + циркон” предварительно азотированного ферросилиция в количестве 30 масс. %. При этом продукты синтеза по результатам РФА представляют собой композицию “ $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{Fe}$ ”. Содержание оксинитрида кремния определяется количеством циркона в исходной шихте. С помощью кислотного обогащения в растворах соляной кислоты был получен композиционный керамический порошок с остаточным содержанием железа 0,5 масс. %.

### Выводы

1. Установлено, что используемый циркон не претерпевает физико-химических превращений, протекающих с изменением веса в условиях программированного нагрева в диапазоне 20 – 1500°C. Добавка циркона в количестве 60 % к ферросилицию сдвигает начало активного азотирования ферросилиция в более высокотемпературную область (1325 °C).

2. При СВС-азотировании ферросилиция в присутствии добавок цирконового концентрата процесс нитридообразования индуцирует эндотермический процесс высокотемпературной диссоциации циркона, сопровождающийся разложением  $\text{ZrSiO}_4$  на составляющие его оксиды  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ . При этом диоксид кремния азотируется с образованием оксинитрида кремния и конденсируется в поверхностных слоях образца в виде “двухуровневых” нитевидных кристаллов.

3. Методом кислотного обогащения продуктов горения, представляющих собой композицию “ $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} + \text{Fe}$ ” удается получить композиционный керамический порошок с остаточным содержанием железа 0,5 масс. %.

### Литература

1. Ершова Н.И., Келина И.Ю., Землянская В.М. Горячепрессованные композиционные материалы в

системе нитрид кремния – нитрид бора. Огнеупоры, 1995, № 11, с. 17 – 21.

2. Викулин В.В. Производство изделий на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и их применение в авиационно-космической промышленности. Перспективные материалы, 2006, № 5, с. 14 – 19.

3. Шаталин А.С., Ромашин А.Г. Новые конструкционные материалы на основе керамики и композитов с керамической матрицей. Перспективные материалы, 2001, № 4, с. 5 – 16.

4. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1999, 512 с.

5. Боровинская И.П., Игнатъева Т.И., Вершинников В.И., Хуртина Г.Г., Сачкова Н.В. Получение ультрадисперсных порошков нитрида бора методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Неорганические материалы, 2003, т. 39, № 6, с. 698 – 704.

6. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте. Докл. АН СССР. 1972, т. 206, № 4, с. 905 – 908.

7. Zakorzhevskii V.V., Borovinskaya I.P. Some regularities of a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  synthesis in a commercial SHS reactor. Int. J. of SHS. 2000, v. 9, no. 2, p. 171 – 191.

8. Мукасян А.С., Степанов Б.В., Гальченко Ю.А., Боровинская И.П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте. Физика горения и взрыва, 1990, т. 26, № 1, с. 45 – 52.

9. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техника. 1987, с. 152.

10. Журавлева Н.В., Лукин Е.С. Керамика на основе нитрида кремния. Огнеупоры, 1993, № 1, с. 6 – 11.

11. Финкельштейн И.М. Электроизоляционный огнеупорный материал. Патент СССР №392048 от 27.07.1973.

12. Ольссон Кент, Йиангуо Ли, Линдгрэн Урбан. Композиция, изготовление и применение нитрида кремния как биоматериала для медицинских целей. Патент SE № 2229313, опубликовано 27.05.2004 г.

13. Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М., Китлер В.Д., Витушкина О.Г. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения. Физика горения и взрыва, 2006, т. 42, № 3, с. 71 – 78.

14. Чухломина Л.Н., Иванов Ю.Ф., Максимов Ю.М., Ахунова З.С., Кривошеева Е.Н. Получение субмикронных порошков нитрида кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Неорганические материалы, 2005, т. 41, № 12, с. 1294 – 1300.

15. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат. 1984, 257 с.

16. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Ленинград: Наука. 1969, с. 104 – 106.

17. 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.

18. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Под ред. О.А.Банных. М.: Металлургия, 1986, с. 439.

**Чухломина Людмила Николаевна** — Томский научный центр СО РАН, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, докторант Томского политехнического университета. Специалист в области химической технологии тугоплавких неметаллических соединений.

**Витушкина Ольга Геннадьевна** — Томский научный центр СО РАН, ведущий инженер, аспирант Томского политехнического университета. Специалист в области создания композиционных керамических материалов

**Максимов Юрий Михайлович** — Томский научный центр СО РАН, доктор технических наук, профессор, руководитель отдела. Специалист в области синтеза неорганических материалов, структурной макрокинетики неизотермических процессов, химической физики, в том числе физики горения и взрыва.