

На правах рукописи

Чухломина Людмила Николаевна

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДОВ
КРЕМНИЯ И НИОБИЯ ИЗ ФЕРРОСПЛАВОВ МЕТОДОМ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Томск 2006

Работа выполнена в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Максимов Юрий Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки и техники РФ
Бердов Геннадий Ильич

доктор технических наук, профессор
Хабас Тамара Андреевна

Ведущая организация: Московская государственная академия
тонкой химической технологии им.
М.В.Ломоносова, г. Москва

Защита состоится " 25 " апреля 2006 года в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 в Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в научно–технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан " ____ " _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы Нитриды металлов и неметаллов, обладая комплексом полезных свойств (высокая твердость, тугоплавкость, коррозионная стойкость, сверхпроводимость, каталитическая активность, абразивная способность и др.), успешно используются в различных областях современной техники.

Традиционно для получения нитридов в промышленности используется печной способ (ПС) и плазмохимический синтез (ПХС). Основными недостатками этих технологий являются их высокая энергоемкость и сложное дорогостоящее оборудование. Указанных недостатков лишен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), открытый академиком Мержановым А.Г. с сотрудниками. Метод позволяет достичь высокой производительности при минимальных энергетических затратах, поскольку не используются внешние источники тепла. К недостаткам этого метода можно отнести использование в качестве сырья дефицитных, дорогостоящих высокодисперсных порошков металлов и неметаллов.

Для повышения экономической эффективности метода СВС представляется целесообразным использовать в качестве сырья относительно дешевые сплавы металлов и неметаллов с железом (ферросплавы). Производство ферросплавов в настоящее время одно из самых многотоннажных. Кроме того, сырьем могут служить отходы, возникающие при дроблении сплавов, утилизация которых актуальна для ферросплавных заводов.

В процессе взаимодействия ферросплавов с азотом в режиме СВС образуется продукт, состоящий из железа и нитридов элементов. Составляющие продукта можно разделить за счет различия их физико-химических свойств. Использование стадии кислотного обогащения для разделения компонентов позволит получить достаточно чистые порошки. Проблема получения тугоплавких материалов с низким содержанием примесей и при этом недорогих является актуальной.

Азотирование ферросплавов методом СВС детально исследовано только для системы Fe – V, поэтому изучение закономерностей СВС для сплавов Fe - Si и Fe - Nb имеет и научное значение. Известно, что железо является катализатором процессов с участием молекулярного азота и это может отразиться на закономерностях горения ферросплавов в азоте. Установление влияния технологических параметров СВ-синтеза на химический, фазовый и морфологический составы продуктов горения позволит управлять процессом синтеза и получать продукты горения заданного состава.

Работа выполнена в рамках конкурсного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 18 «Получение, свойства и применение органических, неорганических и композиционных материалов»

ГР № 0120.0_4044626 и в инициативном порядке.

Цель работы Разработка технологии получения нитридов кремния и ниобия из промышленных ферросплавов с использованием метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Термодинамическая оценка максимальной температуры и равновесного состава продуктов реакции при горении ферросплавов в азоте с целью выявления оптимальных в термодинамическом отношении условий осуществления процесса.

2. Исследование основных закономерностей горения ферросплавов в азоте с целью достижения максимальной степени азотирования нитридообразующего элемента при получении композиций «нитрид кремния – железо», «нитрид ниобия – железо».

3. Изучение механизма взаимодействия ферросплавов с азотом в режиме горения с целью управления процессом синтеза для получения нитридов кремния и ниобия с заданными характеристиками.

4. Изучение влияния основных технологических параметров СВС на химический, фазовый и морфологический составы нитридов кремния и ниобия.

5. Определение оптимальных условий процесса кислотного обогащения азотированных ферросплавов для получения порошков нитридов высокой чистоты.

6. Изучение некоторых физико-химических свойств полученных нитридов кремния и ниобия.

Научная новизна

1. Установлено, что азотирование ферросилиция осуществляется в основном за счет взаимодействия свободного кремния и азота. Активное взаимодействие FeSi_2 наблюдается при температурах, выше 1350°C и происходит ступенчато с образованием низших силицидов железа и кремния. Процесс диссоциации высшего силицида железа во фронте горения не завершается. Введение добавок хлорида аммония (3 - 10 мас. %) и фторида магния (1 мас. %) способствует завершению диссоциации FeSi_2 до железа и кремния и, соответственно, полному превращению кремния в нитрид. При этом в присутствии фторида магния образуется преимущественно β – модификация, в то время как добавка хлорида аммония позволяет получать нитрид кремния с повышенным содержанием α - фазы (до 80 %).

2. Установлено, что полное превращение кремния в нитрид кремния при горении ферросилиция в азоте достигается также при разбавлении исходного ферросплава азотированным ферросилицием или нитридом кремния в количествах 40 – 50 мас. % за счет уменьшения процесса коагуляции расплавленных частиц перед фронтом горения. При этом образуется

преимущественно β – модификация нитрида кремния ($\geq 95\%$). Рост кристаллов нитрида кремния осуществляется как по механизму пар – жидкость – кристалл (ПЖК), так и через кристаллизацию из железокремниевого расплава.

3. Нитрид кремния, полученный азотированием ферросилиция в режиме СВС, наряду с известными α - и β - модификациями, имеющими гексагональную кристаллическую решетку, имеет полиморфные модификации с тетрагональной и орторомбической кристаллической решетками.

4. Установлено, что процесс азотирования феррониобия определяется реакционной диффузией азота вглубь зерна через образование комплексного нитрида $Nb_{4-y}Fe_{2+y}N$ с выделением нитридных фаз NbN, которые, объединяясь, образуют сплошной слой по периметру частицы, а железо локализуется в ее центре. Транспорт азота перестает быть лимитирующей стадией в процессе СВС – азотирования при использовании исходного феррониобия с размером частиц менее 40 мкм.

5. Кислотное обогащение композиционных материалов «нитрид кремния – железо» и «нитрид ниобия – железо» в растворах соляной кислоты протекает стадийно. На первой стадии скорость процесса определяется концентрацией кислоты и ее температурой. На второй – лимитируется доставкой кислоты через микропоры композиции к оставшемуся железу или скоростью диффузии железа из объема частицы к межфазной границе. Характер температурной зависимости скорости перехода железа в раствор и изменение величины кажущейся энергии активации с 22 кДж/моль (Fe-Si-N) и 8,0 кДж/моль (Fe-Nb-N) до 2 - 3 кДж/моль указывают на смену механизма кислотного обогащения.

Практическая значимость работы

1. Разработана технология получения нитридов кремния и ниобия из ферросплавов, с использованием метода СВС и кислотного обогащения. Данная технология может быть использована для получения и других нитридов, в частности нитридов ванадия, титана и хрома.

2. По разработанной технологии получены опытные партии порошков нитридов кремния и ниобия, которые по своим характеристикам не уступают порошкам, полученным другими способами, но значительно дешевле своих аналогов.

3. Полученный по разработанной технологии порошок нитрида кремния использован в компаундах для изоляции электродных материалов, используемых в электрохимических методах анализа на химическом факультете Томского государственного университета, при создании МДП-структур в лаборатории электроники Сибирского физико-технического института (г. Томск), при производстве пленочных нагревателей на

Юргинском машиностроительном заводе ООО "ЮРМАШ", при производстве полировальных паст на предприятии ООО "ИНФ" (г. Волжский, Волгоградской области), при производстве абразивного материала на ОАО "Юргинские абразивы". В лаборатории керамических материалов ИФПМ СО РАН (г. Томск) проведены испытания электроизоляционных покрытий на основе нитрида кремния (акты прилагаются).

Автор защищает:

1. Основные закономерности горения ферросилиция и феррониобия в азоте без добавок, при разбавлении нитридом кремния, азотированным ферросилицием и в присутствии добавок хлорида аммония и фторида магния.
2. Условия получения композиций «нитрид кремния - железо» и «нитрид ниобия - железо» азотированием ферросплавов в режиме горения.
3. Механизм взаимодействия ферросилиция с азотом через парогазовую фазу и расплав, и реакционную диффузию при азотировании феррониобия.
4. Закономерности кислотного обогащения продуктов азотирования ферросплавов до нитридов кремния и ниобия в растворах минеральных кислот.
5. Технологию получения нитридов кремния и ниобия из ферросплавов с использованием методов СВС и кислотного обогащения.

Апробация работы Материалы диссертации доложены и обсуждены на 4th International Symposium on Self-Propagating High-temperature Synthesis, (Toledo, Spain, 1997), V International Symposium on SHS, (Moscow, Russia, 1999), II Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2000г.), III Международной научно-технической конференции «Проблемы промышленных СВС - технологий» (Барнаул, 2000 г.), VI International Symposium on Self-Propagating High - Temperature Synthesis (Haifa, Israel, 2001), VII International Symposium on Self - Propagating High-Temperature Synthesis (Cracow, Poland, 2003), 7th International Conference on High Nitrogen Steels (Ostend, Belgium, 2004), IV Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск 2004г.), Российской научно - практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2004), XIII Международном симпозиуме по горению и взрыву (Черноголовка, 2005г.), Первой Всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2005 г.), VIII International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis (Quartu S. Elena, Italy, 2005), Международная выставка – семинар (София, 2005), Пятом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005 г.) а также на научных семинарах отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

Публикации Основные положения диссертации опубликованы в 23 работах в российских и зарубежных научных журналах, в сборниках трудов и материалах конференций и симпозиумов, в том числе 5 статей в рецензируемых журналах и два патента РФ.

Объем работы Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы из 188 наименований и приложения.

Работа изложена на 179 страницах, содержит 16 таблиц и 63 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи исследований, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе (*Тугоплавкие нитриды и методы их получения*) проведен аналитический обзор литературы, касающейся основных физико-химических свойств нитридов, традиционных методов их получения и областей применения. Детально рассмотрен процесс СВС, отмечены его основные преимущества. Представлен обзор литературы по горению в азоте как чистых металлов и неметаллов, так и их сплавов. Показана целесообразность и актуальность использования в процессах СВС более доступного и дешевого сырья, каким являются ферросплавы. В соответствии с результатами проведенного литературного обзора сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе (*Материалы, оборудование и методики экспериментов*) приведены характеристики основного оборудования и используемых материалов, методики проведения синтеза, измерения параметров горения, кислотного обогащения, а также методики определения химического состава продуктов горения и полученных нитридов. Эксперименты по получению азотированных ферросплавов проводились в установке постоянного давления и в реакторе СВС-20, с рабочим объемом 20 литров. В качестве сырья использовались промышленные ферросплавы ФС 75, ФНб 60 и отходы ферросилиция ПУД 75.

При исследовании свойств материалов применяли рентгенофазовый анализ (ДРОН 2.0), комплексный термический анализ (Q-1500 и SHIMADZU 60), электронную микроскопию (JEM-100CXII - ACID-4D; JEOL SM-894; PHILIPS SEM 515 и ЭМ-125), микрорентгеноспектральный анализ (CAMEBAX - MICROBEAM) и другие методы анализа.

Представлены результаты термодинамического расчета максимальной температуры горения и равновесного состава продуктов взаимодействия ферросплавов с азотом.

Вторая глава заканчивается структурно-методологической схемой, позволяющей компактно представить логику и этапы исследований.

В третьей главе (*Синтез азотированных ферросплавов в режиме горения и формирование конечной структуры продукта*) представлены результаты исследований закономерностей горения ферросплавов в азоте, формирования структуры и фазового состава продуктов горения, результаты рентгенофазового, химического и микроскопического анализов азотированных ферросплавов.

Основной задачей исследования являлось определение оптимальных условий синтеза, при которых продукт горения состоит из железа и нитридов кремния или ниобия, что при дальнейшей переработке является необходимым условием получения нитридов с минимальным остаточным содержанием железа. Синтез такого продукта определяется механизмом химических, фазовых и структурных превращений веществ в реакционной волне, информацию о котором дает исследование закономерностей горения.

Первая часть главы 3 посвящена изучению закономерностей горения ферросилиция в азоте. Установлено влияние таких параметров как давление азота, плотность образца, его диаметр и дисперсность исходного сплава на степень превращения ферросилиция. Показано, что при изменении основных параметров СВС не достигается максимальной степени превращения, синтез осуществляется в автоколебательном режиме, а продукт горения структурно и химически неоднороден. Исследование микроструктуры закаленных образцов выявило область, для которой характерно наличие расплавленных частиц, их коагуляция и образование реакционных ячеек, размер которых в несколько раз превышает первоначальный размер частиц исходного ферросилиция (рисунок 1).

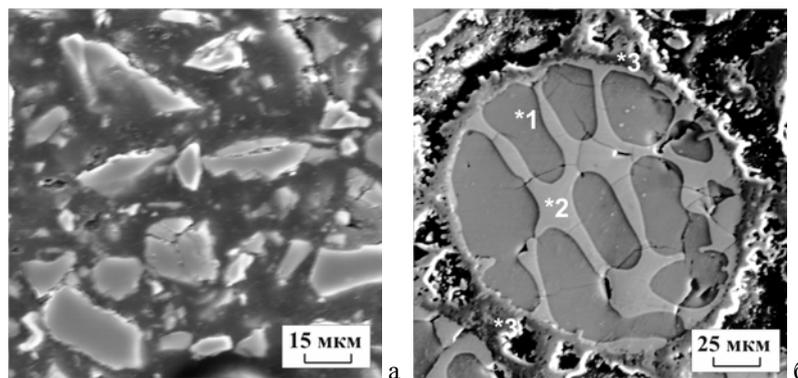


Рисунок 1 - Микрофотография исходного ферросилиция (а) и закаленного образца (б); 1 - Si; 2 - FeSi₂; 3-Si₃N₄

Для увеличения степени превращения и однородности продукта горения в исходный сплав вводились добавки Si_3N_4 , азотированного ферросилиция, NH_4Cl и MgF_2 . Исследования показали, что максимальная степень превращения, определяемая как отношение количества азота, поглощенного образцом в процессе горения, к количеству азота, необходимому для полного превращения кремния в нитрид, достигается при введении 40 – 50 мас. % нитрида кремния и 40 - 60 мас. % азотированного ферросилиция (рисунок 2 а). Отмечено, что при разбавлении конечным продуктом скорость распространения фронта горения увеличивается в два раза, что связано с уменьшением роли коагуляции, и как следствие, увеличением реакционной поверхности ферросилиция и проницаемости реагирующей среды. Добавка NH_4Cl эффективнее увеличивает степень превращения и при этом снижает скорость горения (рисунок 2 б). Оптимальная скорость, соответствующая максимальной степени превращения при давлении $P = 4$ МПа, равна 0,12 мм/с. Введение NH_4Cl способствует протеканию реакций в газовой фазе с участием продуктов разложения хлорида аммония (NH_3 и HCl).

Введение в ферросилиций 1,0 мас. % MgF_2 обеспечивает максимальную степень превращения, расширяет пределы горения до 0,4 МПа (без MgF_2 минимальное давление, при котором наблюдалось горение - 1 МПа) и значительно активируют процесс азотирования силицидов железа за счет плавления MgF_2 (1260°C) и взаимодействия с FeSi_2 в жидкой фазе.

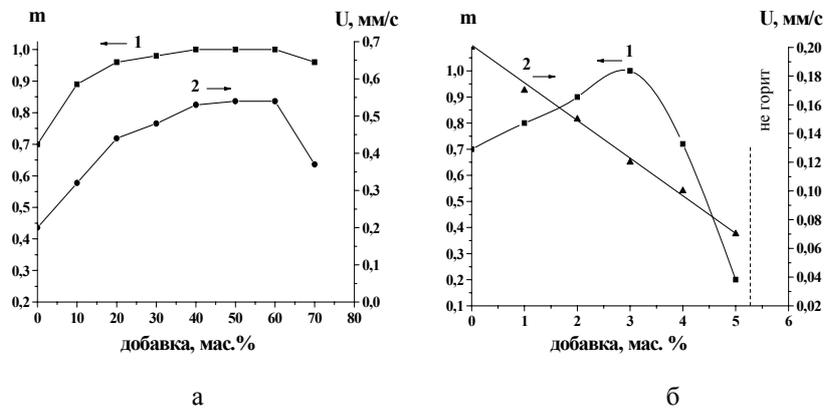


Рисунок 2 - Зависимости степени превращения (1) и скорости горения (2) ферросилиция от разбавления азотированным ферросилицием (а) и хлоридом аммония (б) $P = 4$ МПа

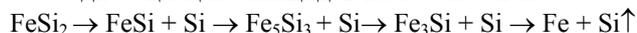
Исследование механизма взаимодействия ферросилиция с азотом показало, что процесс азотирования является многостадийным и в

зависимости от температуры последовательно или параллельно осуществляются следующие превращения:

1. 900 - 1200°C - эвтектидное разложение α - лебита и азотирование выделившегося кремния, а также образование нитрида кремния за счет азотирования кремния по твердофазному механизму.

2. 1200 - 1350°C - плавление эвтектик, образование железокремниевого расплава; азотирование идет за счет дальнейшего взаимодействия свободного кремния с азотом.

3. Выше 1350°C - диссоциация силицидов железа по схеме:



Процесс азотирования определяется взаимодействием азота и свободного кремния, а также азота и кремния, образовавшегося в результате диссоциации силицидов.

4. В высокотемпературной области возможна диссоциация нитрида кремния по реакции:



Изучен механизм роста кристаллов нитрида кремния. Поскольку СВ - синтез происходит при температурах (2100°C), значительно превышающих температуру появления жидкой фазы в системе Fe - Si - N (1206°C), то кремний находится либо в жидком состоянии в виде железокремниевого расплава, либо в газообразном. Изучение микроструктуры закаленных образцов показало, что капля железокремниевого расплава имеет развитую поверхность с многочисленными зародышами и кристаллами нитрида кремния (рисунок 3).

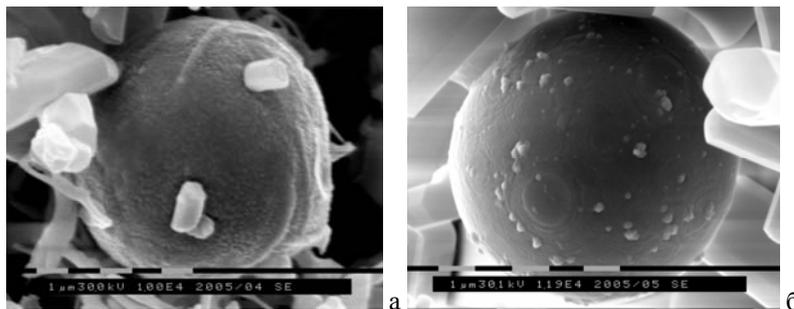


Рисунок 3 – Микроструктура железокремниевых расплавов
(а $\times 10\,000$, б $\times 11\,900$)

Растущие кристаллы оказывают влияние на граничные жидкие слои, вследствие чего последние приобретают полуупорядоченную структуру (рисунок 3 б). На рост кристаллов из расплава указывают и такие

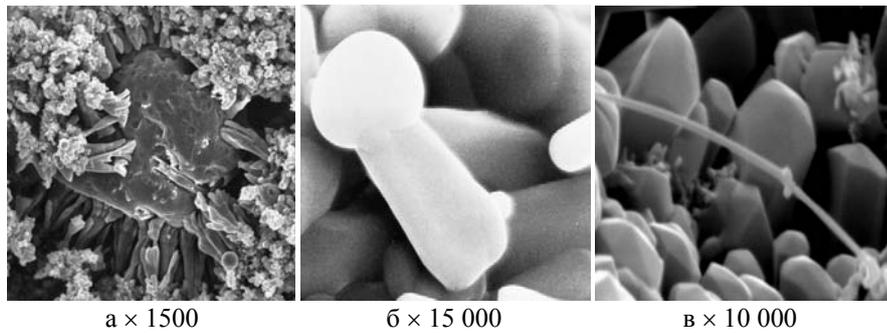


Рисунок 4 - Микроструктура «закаленных» образцов азотированного ферросилиция **а** — начальный этап азотирования, **б, в** — характерные глобулы на вершинах кристаллов (состав шихты: 40 % - ферросилиций, 60 % - азотированный ферросилиций, $P = 4$ МПа).

особенности микроструктуры отдельных кристаллов, как повышенная дефектность и отсутствие правильной огранки (рисунок 4 а).

В то же время экспериментальные данные указывают на рост кристаллов из газовой фазы по механизму пар – жидкость - кристалл (ПЖК), одним из признаков которого является присутствие на вершине растущего кристалла полусферической частицы «глобулы» (рисунок 4 б, в).

Наличие расплава и высокая температура способствует дальнейшей эволюции структуры, что приводит к увеличению размеров кристалла за счет собирательной рекристаллизации. Регулируя скорость охлаждения продуктов горения можно получить нитрид кремния с различным размером частиц от крупных (50 - 70 мкм) до субмикронных.

Определена зависимость фазового состава нитрида кремния от состава исходной шихты. При горении ферросилиция без добавок образуется смесь фаз α - и β - Si_3N_4 в соотношении примерно 1:3. Добавление нитрида кремния, азотированного ферросилиция и MgF_2 приводит к образованию преимущественно β - Si_3N_4 (≥ 95 %). Введение хлорида аммония позволяет получать нитрид кремния с повышенным содержанием α - Si_3N_4 (до 80 %).

Во второй части главы 3 представлены результаты исследований закономерностей горения феррониобия в азоте. Показано, что содержание азота в продукте горения может быть выше стехиометрического в расчете на NbN , поскольку наряду с ниобием происходит частичное азотирование железа. Установлено, что при низком давлении (до 1 МПа) реализуется поверхностный режим горения, а при давлении более 2 МПа – послойный. Образец, сгоревший в поверхностном режиме неоднороден, спечен и имеет внутреннюю оплавленную часть. Содержание азота изменяется по сечению образца, увеличиваясь от центра к его поверхности. Образец, сгоревший в

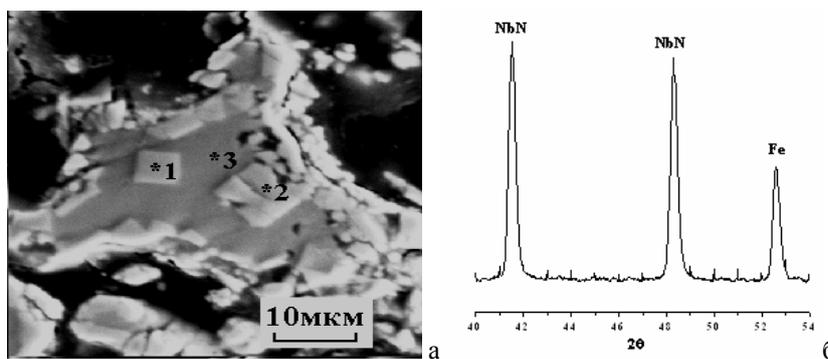


Рисунок 5 – Микроструктура азотированного феррониобия (а×2000, P=3 МПа, 1,2 - δ -NbN, 3 – Fe) и фрагмент его рентгенограммы (б)

последним режиме, однороден, не спечен, имеет одинаковое содержание азота на поверхности и в центре.

Существенным оказалось влияние плотности сжигаемых образцов и дисперсности исходного порошка на содержание азота в продуктах горения. Для получения высокоазотированного феррониобия необходимо использовать порошок с размером частиц менее 40 мкм в свободной засыпке.

Установлено, что фазовый состав продуктов горения зависит от давления азота. При давлении азота менее 1 МПа преобладают низшие нитриды ниобия, с повышением давления растет доля моонитрида ниобия, и при давлении более 2 МПа образуется материал NbN – Fe (рисунок 5).

Электронно-микроскопические исследования показали, что минимальный размер частиц азотированного феррониобия составляет 0,083 мкм. Наблюдались частицы, имеющие субструктуру, со средним размером субзерен - 70 нм. Показано, что субчастицы - это частицы нитрида ниобия, которые связаны железом в конгломераты большего размера. На частицах NbN обнаружены наноразмерные (~ 5 нм) частицы фазы $Nb_{4-y}Fe_{2+y}N$.

По результатам проведенных исследований синтезированы азотированные ферросплавы, химический и фазовый составы которых приведены в таблице 1.

Четвертая глава (*Кислотное обогащение продуктов азотирования ферросплавов*) посвящена изучению закономерностей процесса химического обогащения азотированных ферросплавов (таблица 1) в растворах минеральных кислот. Изучено влияние природы кислоты (соляная, серная, азотная) и ее концентрации на скорость перехода железа в раствор. Показано, что при кислотном обогащении азотированных ферросплавов скорость перехода железа в раствор практически не зависит от природы кислоты и в

Таблица 1 - Фазовый и химический состав азотированных ферросплавов

Продукт горения	Фазовый состав	Химический состав, % мас.							
		Основной элемент	Fe	N	Ca	Cr	Al	Mn	C
Азотированный ферросилиций	Si ₃ N ₄ , Fe	53,1	10,6	35,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,06
Азотированный феррониобий	NbN, Fe, Fe ₄ N	54,4	34,8	9,5	-	-	0,2	-	0,09

течение первых 15 минут растворяется около 70 % железа.

Изучено влияние концентрации кислоты на процесс кислотного обогащения. Скорость перехода железа в раствор возрастала с увеличением концентрации соляной кислоты и достигала максимальных значений в 25 – 30 % - х растворах для системы Fe-Si-N и в 15 -30 % - х для Fe-Nb-N.

Принудительное перемешивание не сказывается на результатах, поскольку выделяющийся водород осуществляет отвод продуктов реакции с поверхности. Диффузионно-конвективные процессы, происходящие в растворе, не являются определяющими.

Зависимость скорости перехода железа в раствор для обеих систем имеет нелинейный характер. Проведена оценка скоростей W перехода железа в раствор за разные промежутки времени для выбранных участков, определена кажущаяся энергия активации E_a , величина которой меняется в процессе кислотного обогащения. Если в начальный момент времени E_a составляет 22 кДж/моль для Fe-Si-N и 8 кДж/моль для Fe-Nb-N, то через 0,5 часа E_a равна 2-3 кДж/моль для обеих систем. Характер температурной зависимости скорости накопления железа в растворе и величина E_a указывают на смену механизма кислотного обогащения.

При растворении композиционного материала «нитриды элементов – железо» в растворах HCl наблюдаются две характерные стадии протекания этого процесса. На первой стадии скорость процесса определяется концентрацией кислоты и ее температурой. На второй стадии скорость процесса лимитируется доставкой кислоты через микропоры композиции к оставшемуся железу или скоростью диффузии железа из объема частицы к межфазной границе. Из этого следует, что скорость процесса связана с композиционной структурой частиц азотированных ферросплавов.

Изучено влияние дисперсности азотированного ферросплава на скорость перехода железа в раствор. Установлено, что размер частиц порошка является определяющим фактором. Наиболее медленно протекает процесс кислотного обогащения азотированного феррониобия, с размером частиц более 15 мкм, поскольку железо находится в замкнутых, либо труднодоступных для кислоты участках композиционного сплава. Величина

степени кислотного обогащения и характер зависимости указывают на то, что полное извлечение железа в данном случае либо невозможно, либо процесс сильно растянут во времени. Для азотированных ферросплавов с размером частиц менее 5 мкм требуется не более получаса для практически 100 % - ой очистки.

По результатам исследований определены оптимальные условия процесса кислотного обогащения и получены опытные партии порошков нитридов кремния и ниобия.

В пятой главе (*Физико-химические свойства полученных нитридов кремния и ниобия*) представлены результаты исследования физико-химических свойств полученных нитридов. Первая часть главы 5 посвящена изучению свойств нитрида кремния. Показано, что остаточное содержание железа в нитриде кремния зависит от дисперсности азотированного ферросилиция и составляет 0,01 – 0,1 мас. %, содержание кислорода изменяется в диапазоне 0,5 – 1,1 мас. %, удельная поверхность определяется фазовым составом и изменяется от 2,0 до 10,0 м²/г.

Исследован фазовый состав нитрида кремния методами дифракционной электронной микроскопии. Показано, что наряду с общепризнанными α - и β -модификациями в образце присутствуют полиморфные модификации нитрида кремния с тетрагональной (γ) и орторомбической (δ) кристаллическими решетками (таблица 2), что, вероятно, связано со стабилизирующим действием железа.

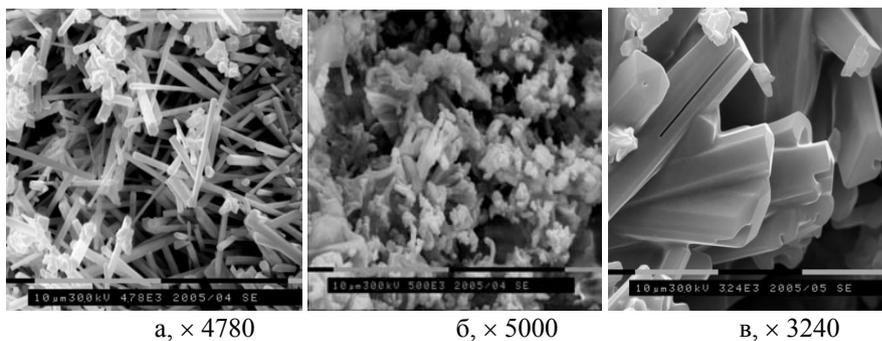
Установлено, что морфология частиц зависит от условий синтеза и в первую очередь от температуры и введенной добавки (рисунок 6).

Исследовано окисление нитрида кремния на воздухе в условиях динамического нагрева. Показано, что при окислении порошков сравнимой чистоты и удельной поверхности определяющую роль играет кристаллическая структура.

Во второй части главы 5 представлены результаты исследования свойств

Таблица 2 - Кристаллогеометрические характеристики полиморфных модификаций нитрида кремния

Фаза	Тип кристаллической решетки	Параметры кристаллической решетки, нм		
		a	b	c
α - Si ₃ N ₄	гексагональная	0.7753		0.5618
β - Si ₃ N ₄	гексагональная	0.7606		0.2909
γ - Si ₃ N ₄	тетрагональная	0.9245		0.8482
δ - Si ₃ N ₄	орторомбическая	1.3380	0.860	0.7740



а, $\times 4780$ б, $\times 5000$ в, $\times 3240$
 Рисунок 6 – Влияние добавок на микроструктуру нитрида кремния
 а - MgF_2 , б - NH_4Cl , в – азотированный ферросилиций

нитрида ниобия. Минимальное содержание железа по данным химического анализа составляет 0,5 мас. %, удельная поверхность $S_{уд} = 2,3 \text{ м}^2/\text{г}$. Электронно-микроскопические исследования морфологии частиц моонитрида ниобия, свидетельствуют о том, что форма частиц в плоскости изображения осколочная, частицы имеют субзеренную структуру, средние размеры субзерен 60-нм. Анализ микродифракционных картин показывает, что на микроэлектрограммах присутствуют рефлексы только одной фазы: δ - NbN, что соответствует данным РФА.

Таблица 3 – Сравнительная характеристика порошков нитридов, полученных различными методами

Материал	Способ получения	Химический состав, мас. %				$S_{уд}$ м ² /г
		N	Fe	O	C	
Si ₃ N ₄	СВС-КО	39,1	0,01	0,5-1,0	<0,1	2,0-3,5
	СВС-КО	39,0	0,04	0,8-1,1	<0,1	3,6-10
	СВС	39,0	0,04	0,8-1,0	<0,12	7-10
	СВС	>37,5	0,07	1,5-1,7	<0,12	10-12
	ПС	38,3	0,005-0,2	0,5-2,4	0,2-0,5	6-18
	КТ	37,5	0,007-0,01	0,8-2,5	0,8-0,9	6-12
NbN	СВС-КО	12,9	0,5	0,5	<0,1	2,3
	ПС	11,8	0,05	0,5	0,1-0,3	2-6

СВС-КО – азотирование ферросплавов в режиме горения с последующим кислотным обогащением продуктов горения; СВС – азотирование кремния в режиме горения; ПС – печной синтез Si₃N₄ и NbN нагреванием кремния и ниобия в атмосфере азота; КТ - карботермическое восстановление кремнезема в атмосфере азота

Исследована стойкость СВС нитрида ниобия против окисления на воздухе методом ДТА. Установлено, что окисление NbN протекает в области температур 290 - 645⁰С с пиком при 580⁰С со значительным тепловым эффектом 1200 ± 200 кДж/моль с образованием высшего оксида ниобия Nb₂O₅.

Изучена химическая устойчивость нитрида ниобия в растворах минеральных кислот. Установлено, что нитрид ниобия, полученный методом кислотного обогащения, обладает такой же высокой химической стойкостью к растворам кислот, как нитрид ниобия, полученный другими методами.

Результаты исследования физико-химических свойств показали, что полученные порошки в основном не уступают по своим характеристикам порошкам нитридов, которые получены другими способами (таблица 3).

В шестой главе (*Технологический процесс получения нитридов кремния и ниобия из ферросплавов*) представлен технологический процесс получения нитридов кремния и ниобия из ферросплавов (рисунок 7). Процесс рассмотрен на примере получения нитрида кремния из отходов ферросилиция ПУД 75. Синтез азотированного ферросилиция осуществляется в реакторе опытно-промышленного типа СВС – 20. В технологической схеме предусмотрено подключение двух реакторов периодического действия, что вдвое увеличивает выход азотированного ферросилиция. Для предварительной очистки продуктов горения от железа применяется магнитная сепарация, позволяющая снизить содержание железа в азотированном ферросилиции с 10,6 до 3,0 мас. %, что значительно снижает время последующего кислотного обогащения и уменьшает расход соляной кислоты. Общая продолжительность процесса кислотного обогащения в расчете на один цикл СВ - синтеза составляет 22 часа.

Проведена оценка себестоимости нитрида кремния, полученного по данной технологии. При проведении оценочного расчета учитывались затраты на сырье и реактивы, электроэнергию и воду, заработную плату обслуживающего персонала и амортизацию оборудования. Себестоимость нитрида кремния, полученного по данной технологии на порядок ниже сложившейся рыночной цены на порошок, сопоставимой чистоты.

Рассмотрены экологические вопросы технологии получения нитридов из ферросплавов. Показано, что хлорное железо, являющееся побочным продуктом в данном процессе, имеет устойчивый спрос в некоторых областях промышленности (в качестве коагулянта при очистке промышленных и сточных вод, при выщелачивании отходов и концентратов, для травления медного проката).

Отмечено, что разработанная технология получения нитридов кремния и ниобия из ферросплавов применима для получения других нитридов. В частности, показана возможность получения нитридов ванадия, титана и хрома из феррованадия, ферротитана и феррохрома соответственно.

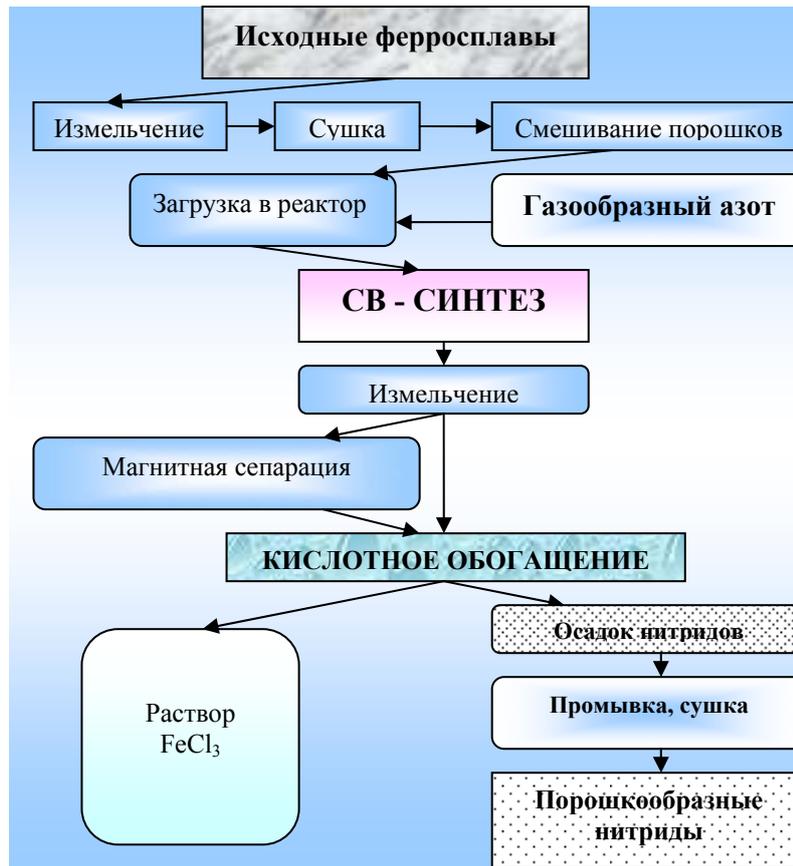


Рисунок 7 - Технологическая схема получения нитридов из ферросплавов

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Температура горения сплавов Fe - Si по результатам термодинамического расчета определяется равновесием между нитридом кремния и продуктами его диссоциации – кремнием и азотом, и изменяется от 1930°C до 2160°C при увеличении давления от 1 до 10 МПа. Для получения продукта горения, состоящего из нитрида кремния и железа необходимо разбавить исходный сплав на 70 % нитридом кремния. Добавка хлорида аммония эффективнее снижает температуру горения, чем добавка нитрида кремния.

Продукт горения, состоящий из мононитрида ниобия и железа, образуется при давлении азота выше 0,1 МПа для сплава, содержащего 60 мас. % Nb.

2. Горение ферросилиция в азоте во всем диапазоне изучаемых параметров осуществляется в нестационарном режиме. Продукт горения многофазный, неоднородный, с низкой степенью превращения (0,7 - 0,8). Максимальная степень превращения достигается введением в исходный ферросилиций добавок нитрида кремния (40 – 50 %), или азотированного ферросилиция (40 - 60 %), или фторида магния (1 %), или хлорида аммония (3-10 %).

3. Введение добавок изменяет скорость горения ферросилиция в азоте. Разбавление исходного ферросилиция конечным продуктом увеличивает скорость горения с 0,2 до 0,5 мм/с. С увеличением добавки NH_4Cl скорость горения падает с 0,2 до 0,07 мм/с. Оптимальная скорость, соответствующая максимальной степени превращения в присутствии NH_4Cl при давлении азота 4 МПа, равна 0,12 мм/с.

4. Присутствие железа в исходном сплаве (FeSi_2) снижает температуру начала взаимодействия кремния с азотом, ускоряет процесс образования нитрида кремния. Температура начала активного взаимодействия ферросилиция с азотом соответствует температуре фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ - лебоит (918 °С). Диссоциация силицидов железа начинается выше 1350°С и протекает ступенчато, с образованием кремния и обедненного кремнием силицида железа.

5. Фазовый и морфологический составы продуктов горения ферросилиция в азоте зависят от вида вводимых добавок. При введении азотированного ферросилиция, нитрида кремния или фторида магния образуется преимущественно столбчатые и пластинчатые кристаллы $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ (≥ 95 %), в то время как добавка хлорида аммония позволяет получать нитрид кремния, с повышенным содержанием α - фазы (< 80 %), имеющий зернистую структуру.

6. Существенное влияние на синтез нитрида ниобия горением феррониобия в азоте оказывает дисперсность исходного ферросплава. Получение продукта горения, содержащего максимальное количество нитрида ниобия NbN, возможно при дисперсности феррониобия менее 40 мкм, давлении азота выше 2 МПа, пористости около 60 %.

7. При взаимодействии ферросилиция с азотом в режиме горения, рост кристаллов нитрида кремния осуществляется как по механизму ПЖК, так и через кристаллизацию из железокремниевого расплава. При горении феррониобия в азоте образование нитридов осуществляется путем реакционной диффузии азота, через образование комплексного нитрида $\text{Nb}_{4-y}\text{Fe}_{2+y}\text{N}$ и замещение атомов железа атомами азота.

8. Кислотное обогащение композиционного материала «нитриды кремния или ниобия – железо» в растворах соляной кислоты протекает стадийно.

Характер температурной зависимости скорости накопления железа в растворе и изменение величины кажущейся энергии активации с 22 кДж/моль для Fe-Si-N и 8,0 кДж/моль для Fe-Nb-N до 2 - 3 кДж/моль указывают на смену механизма кислотного обогащения. Чистота полученных нитридов кремния и ниобия определяется глубиной превращения нитридообразующего элемента в соответствующий нитрид в процессе СВ - синтеза.

9. Нитрид кремния, полученный азотированием ферросилиция в режиме СВС, наряду с известными α - и β - модификациями, имеющими гексагональную кристаллическую решетку, имеет полиморфные модификации с тетрагональной и орторомбической кристаллической решетками.

10. По результатам исследований получены опытные партии порошков нитридов кремния и ниобия, которые по своим характеристикам не уступают порошкам, полученным другими методами, а по себестоимости значительно дешевле своих аналогов.

Разработанная технология позволяет получать не только нитриды кремния и ниобия, но и другие, в частности нитриды ванадия, титана и хрома из феррованадия, ферротитана и феррохрома соответственно.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Chukhlomina L.N.** Nitrogen-Containing SHS Alloys as the Base for Obtaining High Purity Metals and Alloys / L.N. Chukhlomina, M. Kh. Ziatdinov // Abstracts 4th Int. Symp. on SHS. Toledo. Spain. 6-9 oct. 1997. - Toledo, 1997. - P.71.
2. **Chukhlomina L.N.** About Possibility of Use of SHS Nitrided Alloys for Production of Nitrides / L.N. Chukhlomina, M. Kh Ziatdinov, Yu. M. Maksimov // Abstracts V Int. Symp. on SHS. Moscow. Russia. 16-19 August, 1999. – Moscow, 1999. - P.32.
3. **Chukhlomina L.N.** Separation of Nitrides from Nitrided SHS Ferroalloys / L.N. Chukhlomina, M. Kh. Ziatdinov, Yu. M. Maksimov // International Journal SHS. Allention Press, Inc. - New York. - 2000. - Vol. 9, №1. - P. 65 - 73.
4. **Чухломина Л.Н.** Получение нитридов из ферросплавов, азотированных в режиме горения / Л.Н. Чухломина, М.Х. Зиятдинов, Ю.М. Максимов // Журн. прикладной химии. - 2000. - Т. 73, вып. 9. - С.1428 - 1432.
5. **Чухломина Л.Н.** Азотирование ферросплавов методом СВС и выделение нитридов методом кислотного обогащения / Л.Н. Чухломина, М.Х. Зиятдинов, Ю.М. Максимов // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Докл. II Всерос. научн. конф. – Томск, 2000. - С.65 - 66.
6. **Чухломина Л.Н.** Выделение нитридов из СВС-азотированных ферросплавов методом кислотного обогащения / Л.Н. Чухломина, М.Х.

- Зиятдинов, Ю.М. Максимов // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Материалы и технологии. - Новосибирск, 2001. - С.67 - 72.
7. **Чухломина Л.Н.** Получение нитрида ниобия из азотированного СВС-методом феррониобия / Л.Н. Чухломина, М.Х. Зиятдинов, Ю.М. Максимов, Е.В. Сидорова // Изв. Вузов. Цветная металлургия. - 2002. - № 1. - С.57 - 62.
8. **Chukhlomina L.N.** Investigation and Properties of Niobium Nitrides Obtained from SHS Nitrided Ferroniobium / L.N. Chukhlomina., M. Kh. Ziatdinov, Yu. M. Maksimov // Abstracts VI Int. Symp. on SHS. Haifa. Israel. 2002. – Haifa, 2002. - P.21.
9. **Chukhlomina L.N.** Investigation and Properties of Niobium Nitrides Obtained from SHS Nitrided Ferroniobium / L.N. Chukhlomina, M. Kh. Ziatdinov // International Journal SHS. Allention Press, Inc. - New York. - 2002. - Vol. 11, № 1.- P. 55 - 63.
10. **Chukhlomina L.N.** Synthesis of submicronic powders of silicon nitride with the use of acid enrichment of nitrided SHS ferroalloys / L.N. Chukhlomina, M. Kh Ziatdinov, Yu. M. Maksimov // Abstracts VII Int. Symp. on SHS.Krakow. Poland. 2003. - Krakow, 2003. - P.21.
11. Maksimov, Yu. M. Self-propagating high-temperature synthesis of nitrogen-containing metals and alloys / Yu. M. Maksimov, B. Sh. Braverman, **L.N. Chukhlomina** // Proceedings of the 7th International Conference on High Nitrogen Steels. Ostend. Belgium. 2004. - Ostend, 2004. - P. 323 - 326.
12. **Чухломина Л.Н.** Азотирование ферросилиция в режиме горения и выделение нитрида кремния методом кислотного обогащения / Л.Н. Чухломина, З.С. Ахунова, Е.Н. Кривошеева // Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики: Докл. IV Всероссийской научн. конф. – Томск, 2004.- С. 417 - 418.
13. **Чухломина Л.Н.** Некоторые закономерности азотирования ферросилиция в режиме горения с участием галоидных солей аммония / Л.Н. Чухломина // Материалы Рос. конф. “Полифункциональные химические материалы и технологии”. – Томск, 2004. - С. 132 - 133.
14. **Чухломина Л.Н.** Получение нитрида кремния из ферросилиция / Л.Н. Чухломина, З.С. Ахунова, Е.Н. Кривошеева // Материалы Рос. конф. “Полифункциональные химические материалы и технологии”. - Томск, 2004.- С. 134 - 135.
15. Максимов Ю.М. Синтез азотсодержащих металлов и сплавов в режиме горения / Ю.М. Максимов, **Л.Н. Чухломина**, Б.Ш. Браверман // Тезисы XIII Симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка. 7-11 февраля 2005. – Черноголовка, 2005. - С.70.
16. Витушкина О.Г. Термодинамический анализ горения ферросилиция в азоте / О.Г. Витушкина, А.Н. Аврамчик, **Л.Н. Чухломина** // Материалы

- Первой Всерос. конф. молодых ученых “Физика и химия высокоэнергетических систем”. Томск. ТГУ. 26-29 апреля 2005.- Томск, 2005. - С. 357 - 358.
17. Витушкина О.Г. О закономерностях горения ферросилиция в азоте / О.Г. Витушкина, **Л.Н. Чухломина** // Материалы Первой Всерос. Конф. молодых ученых “Физика и химия высокоэнергетических систем”. Томск. ТГУ. 26-29 апреля 2005.- Томск, 2005. - С. 359 - 360.
18. **Chukhlomina L.N.** Regularities and the mechanism of burning of alloys Si-Fe in nitrogen / L.N. Chukhlomina, V.D. Kitler, Yu. M. Maksimov // Abstracts VIII Int. Symp. on SHS. Sardinia. Italia. Juny 21-24, 2005. - Sardinia, 2005. - С.24-25.
19. **Чухломина Л.Н.** Фазообразование нитрида кремния при горении ферросилиция в азоте / Л.Н. Чухломина, О.Г. Витушкина, Н.Н. Голобоков // Тез. Пятого семинара СО РАН “Термодинамика и материаловедение”. Новосибирск. 26-28 сентября 2005. – Новосибирск, 2005. - С. 152.
20. **Чухломина Л.Н.** Термодинамический анализ взаимодействия ферросплавов с азотом / Л.Н. Чухломина, А.Н. Аврамчик, О.Г. Витушкина // Тез. Пятого семинара СО РАН “Термодинамика и материаловедение”. Новосибирск. 26-28 сентября 2005. – Новосибирск, 2005. - С.71.
21. **Чухломина Л.Н.** Получение субмикронных порошков нитрида кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Л.Н. Чухломина, Ю.Ф. Иванов, Ю.М. Максимов и др. // Неорганические материалы. - 2005. -Т. 41, №12. - С. 1294 - 1300.
22. Пат. 2228291 Российская Федерация, **МПК⁷** С01 В 21/06, С 01 G 33/00. Способ получения нитрида ниобия / **Л.Н. Чухломина**, М.Х. Зиатдинов, Е.В. Сидорова; патентообладатель Томский научный центр СО РАН. - №200212833/02; заявл. 21.10.02; опубл. 10.05.04, Бюл. №13. – 8с.
23. Пат. 2257338 Российская Федерация, **МПК⁷** С01 В 21/068. Способ получения нитрида кремния / **Л.Н. Чухломина**, Ю.М. Максимов, А.Н. Аврамчик; патентообладатель Томский научный центр СО РАН. - №2004108661/15; заявл. 23.03.04; опубл. 22.07.05, Бюл. № 21. - 7с.