На правах рукописи

Megneus-

ЧУХЛОМИНА ЛЮДМИЛА НИКОЛАЕВНА

СИНТЕЗ НИТРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ III - VI ГРУПП И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ АЗОТИРОВАНИЕМ ФЕРРОСПЛАВОВ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Томск 2009

Работа выполнена в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН и на кафедре технологии силикатов и наноматериалов Томского политехнического университета

 Научный консультант: доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ
 Максимов Юрий Михайлович
 Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки и техники РФ
 Бердов Геннадий Ильич
 доктор технических наук, профессор
 Бекетов Аскольд Рафаилович

доктор технических наук, профессор **Плетнев Петр Михайлович**

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

Защита состоится "15" декабря "2009 года в 14 час. 00 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08 при 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 "____ 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.08, кандидат технических наук /

(Петревская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

<u>Актуальность темы</u> Нитриды ряда элементов (Si, Al, Ti, B и др.) обладают уникальным комплексом физико-технических характеристик. Реализация потенциальных возможностей этих соединений может обеспечить значительные экономические эффекты, однако широкое их отсутствием эффективных применение сдерживается, в OCHOBHOM, технологий производства недорогих, качественных и высокодисперсных порошков нитридов. Особую актуальность приобретают вопросы, связанные применением нетрадиционных сырьевых поиском И материалов. С Представляется целесообразным для получения нитридов использовать сплавы металлов и неметаллов с железом (ферросплавы). Производство ферросплавов в настоящее время одно из самых многотоннажных. При дроблении ферросплавов образуется мелкая фракция (циклонная пыль), которую невозможно использовать по прямому назначению в металлургии. Для азотирования ферросплавов наиболее приемлемым является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC), отличающийся высокой производительностью и низкой энергозатратностью.

закономерностей Исследование горения ферросплавов в азоте задачу. представляет самостоятельную научную Важным аспектом исследования является изучение закономерностей горения ферросплавов в каталитического азоте позиций влияния железа на процесс С нитридообразования.

В процессе азотирования методом СВС выделяется значительное количество энергии, которое можно использовать для осуществления в зоне реакции параллельных слабоэкзотермических или эндотермических процессов. Использование тепла химических реакций для проведения энергозатратных процессов синтеза керамических композиций и реализации при этом максимальных преимуществ метода СВС весьма актуально в настоящее время.

Работы, положенные в основу диссертации, выполнялись в рамках государственных научных и научно-технических программ: программа «Высокотемпературные Президиума PAH процессы В химии И материаловедении» (1996-2000г.); грантов Российского фонда 01-03-32055-a фундаментальных исследований «Теоретическое И экспериментальное исследование явления концентрации энергии в волнах (2001-2002),07-03-00962-a фильтрационного горения» «Изучение гидродинамической неустойчивости плоских фронтов фильтрационного (2007-2009),09-03-00604-a горения» «Механизм формирования микроструктуры композиционных керамических материалов на основе В неизотермических условиях» тугоплавких нитридов (2009-2011);конкурсных программ фундаментальных исследований СО РАН № 18.2. «Получение, свойства и применение органических, неорганических и

композиционных материалов» (2006), № 5.2.1.15. «Неизотермический синтез, формирование структуры, фазового состава и свойства композитных материалов на основе оксидных, интерметаллических и тугоплавких соединений» (2007-2009 г.), программы фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН № 5.8.4. «Разработка научных основ новых химических технологий с получением опытных партий веществ и материалов» (2006-2008 г.); темы НИР 1.29.01 «Изучение физикохимических закономерностей процессов переработки органического и минерального сырья и продуктов на их основе».

<u>Объект исследования</u> – нитриды элементов III-VI групп и нитридсодержащие композиции, полученные из ферросплавов.

<u>Предмет</u> исследования - физико-химические процессы нитридообразования, формирования фазового состава, структуры и свойств синтезированных нитридов и нитридно-оксидных композиций.

Цель работы Установление закономерностей нитридообразования при азотировании ферросплавов методом СВС, закономерностей синтеза нитридно-оксидных композиций, разработка физико-химических основ технологии получения порошков нитридов элементов III-VI групп, оксидно - нитридных композиций и реализация результатов на практике.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Анализ накопленного экспериментального материала в области высокотемпературных процессов азотирования металлов и сплавов.

2. Разработка критерия оценки возможности синтеза нитридов и нитридно - оксидных композиций из ферросплавов в режиме горения. Термодинамическая оценка максимальной температуры и равновесного состава продуктов горения ферросплавов в азоте.

3. Исследование и анализ закономерностей взаимодействия с азотом ферросплавов и механических смесей элементных порошков в неизотермических условиях. Установление общих закономерностей синтеза нитридов из ферросплавов в процессе CBC- азотирования.

4. Установление механизма взаимодействия ферросплавов с азотом в режиме горения, включая исследования промежуточных продуктов горения, стабилизированных путем закалки.

5. Управление процессом СВС для получения продуктов горения с максимальным выходом нитридов на основании установленных закономерностей горения ферросплавов в азоте.

6. Исследование физико-химических процессов формирования структуры тугоплавких нитридов при горении ферросплавов в азоте. Установление взаимосвязи микроструктурного, фазового и химического состава продуктов синтеза с технологическими параметрами процесса CBC.

7. Установление последовательности высокотемпературных химических и фазовых превращений, индуцированных СВС-процессом

нитридообразования, при горении многокомпонентных составов, включающих ферросилиций и минеральное сырье.

8. Реализация результатов исследования при получении керамических материалов различного функционального назначения на основе нитридов и оксидно-нитридных композиций.

<u>Научная новизна</u> состоит в том, что в работе определены закономерности синтеза нитридов элементов III-VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения. При этом установлено следующее:

1. Направленное регулирование синтеза с целью достижения полного превращения нитридообразующего элемента в соответствующий нитрид достигается введением в шихту газовыделяющих (NH₄F, NH₄Cl, топаз) или активных (бор) добавок, или предварительно азотированного ферросплава, либо применением механической активации. При этом изменяется скорость процесса и температура горения. Установлено, предварительно что азотированный ферросилиций является разбавителем, не только улучшающим условия фильтрации азота к зоне реакции и предотвращающим коагуляцию расплавленных частиц, но, главным образом, регулятором температуры синтеза за счет диссоциации нитрида кремния, активированной присутствием железа.

2. Критерий оценки возможности азотирования ферросплавов в режиме горения может быть представлен произведением отношений теплового эффекта образования нитрида к теплоте плавления сплава, содержания нитридообразующего элемента к содержанию железа в сплаве, и температуры диссоциации нитрида к температуре полного плавления сплава.

3. Установлена взаимосвязь между характеристиками шихты (компонентный состав, дисперсность, пористость), ее экзотермичностью, температурой плавления и режимом распространения фронта горения (стационарным или автоколебательным), а также типом фильтрационного горения (послойным или поверхностным). Установлено, что нестационарный режим горения, приводящий к получению неоднородных по химическому и фазовому составу продуктов синтеза, переводится в более предпочтительный стационарный изменением компонентного состава шихты и давлением реагирующего газа.

когерентности 4. Обнаружено фазообразования явление при азотировании ферросплавов в режиме СВС, заключающееся в переходе кристаллической решетки одной фазы в другую. Наличие тетрагональной и орторомбической модификаций нитрида кремния, для которого общепринятыми являются гексагональные кристаллические структуры (α-, β-Si₃N₄), обусловлено азотированием соответственно низкотемпературной и высокотемпературной фаз дисилицида кристаллизующихся железа, В тетрагональной и орторомбической сингониях. Горение ферротитана, состоящего из интерметаллида FeTi и α-Ti, сопровождается образованием преимущественно нитрида титана TiN_x кубической модификации, а не гексагонального твердого раствора азота в титане.

5. Процесс твердофазного азотирования сплавов (феррониобия и феррохрома) определяется реакционной диффузией азота вглубь зерна через образование комплексных нитридов Nb_{4-y}Fe_{2+y}N и (Fe,Cr)₂N с выделением нитридных фаз NbN и CrN. В случае образования расплава процесс нитридообразования осуществляется по механизму «твердое – газ», с последующим растворением твердой нитридной фазы в расплаве и кристаллизацией, а также непосредственным насыщением расплава азотом (Fe-Ti, Fe-V). При азотировании ферросилиция и ферробора при образовании нитридов дополнительно реализуется механизм с участием парогазовой фазы схемам «пар-кристалл» «пар-жидкость-кристалл», по И которые вискероподобных обеспечивают рост нитевидных, пластинчатых И кристаллов.

6. Присутствие продуктах СВС-азотирования железа В придает нитридсодержащим функциональные свойства. новые материалам Установлено повышение прочности и режущей способности абразивных Si₃N₄-Fe. Пористые (40-50%)композиции гранул на основе железосодержащие гранулы на основе нитридов кремния или бора являются высокоактивными катализаторами процесса глубокой деградации органических загрязнителей методом каталитического озонирования при очистке сточных вод. Установлено повышение коррозионной устойчивости электропроводящей композиции TiN-Fe-Al за счет образования жаростойких железо-алюминиевых интерметаллических фаз.

7. реакционной волне горения процесс В сложных систем нитридообразования индуцирует сопряженные трудно процессы, реализуемые в обычных условиях, что позволяет получить новые керамические композиции.

Положения, выносимые на защиту

1. Механизм нитридообразования при азотировании ферросплавов методом СВС, включающий реакционную диффузию для низкотемпературных процессов азотирования феррониобия и феррохрома и взаимодействие «газ-жидкое» и «газ-жидкое-твердое» для сплавов железонитридообразующий элемент III-V групп.

2. Физико-химические принципы получения нитридных и оксиднонитридных керамических материалов методом CBC с использованием ферросплавов в качестве реагентов, параметры и способы управления морфологическим и фазовым составом продуктов синтеза.

3. Основные закономерности азотирования ферросплавов методом CBC без добавок, при разбавлении предварительно азотированным ферросплавом и в присутствии добавок бора, галоидных солей аммония, магния.

4. Методы получения композиций «нитрид элемента III-VI групп - железо» азотированием ферросплавов методом СВС, обладающих новыми функциональными свойствами.

5. Положение о протекании сопряженных процессов, индуцированных азотированием ферросилиция в режиме СВС, приводящих к образованию керамических композиций.

6. Физико-химические модели процессов нитридообразования при азотировании ферросплавов методом СВС.

Практическая ценность работы

1. Разработаны составы исходных смесей и способы азотирования ферросплавов методом СВС для получения железосодержащих нитриднооксидных, нитридных композиций и материалов на их основе (абразивные гранулы, активные катализаторы, резистивные материалы).

2. Методом кислотного обогащения продуктов СВС получены чистые нитриды, нитридно-оксидные композиции и керамические материалы на их основе (горячепрессованная керамика, носитель металлсодержащих катализаторов).

3. Разработан технологический процесс синтеза каталитических систем на основе гранулированных продуктов азотирования ферробора и ферросилиция для процессов деградации органических соединений при очистке сточных вод, установлена природа их сорбционной и каталитической активности.

4. Разработаны новые высокоэффективные неорганические материалы: абразивные гранулы, шлифовальные круги на керамической связке и полировальные пасты на основе нитрида кремния, многокомпонентная керамика на основе Si_3N_4 - ZrO_2 - Si_2N_2O , Si_3N_4 - TiN - Si_2N_2O , Si_3N_4 - Fe, компоненты огнеупорных желобных и леточных масс, электроизоляционные и электропроводящие покрытия пленочных нагревателей, носители серебросодержащих катализаторов процесса парциального и глубокого окисления органических соединений, катализаторы деградации органических кислот до низкомолекулярных соединений.

5. Разработаны и предложены рекомендации по технологии переработки природного сырья Туганского месторождения Томской области (циркон и ильменит) и отходов металлургического производства ферросилиция для получения композиционных керамических материалов.

6. Определены и предложены технологические параметры получения нитридно - оксидной ($ZrO_2 + Si_2N_2O - 65 \div 90$ % мас. Si_3N_4); ($TiN + Si_2N_2O - 70 \div 90$ мас. % Si_3N_4) и железо-нитридной (Fe – $45 \div 90$ мас. % Me_xN_y) керамики с плотностью до 98 % от теоретической и твердостью по Виккерсу HRA=87-94 на основе продуктов азотирования ферросилиция, заключающиеся в использовании горячего прессования в азоте при температурах 1650-1750° С.

Реализация результатов работы

1. Способы получения нитрида кремния и оксидно-нитридных порошков и керамических материалов на их основе внедрены на предприятиях ОАО «Кузнецкие ферросплавы» (г. Юрга) и ООО «НТПФ «Эталон» (г. Магнитогорск) с использованием мелкодисперсной фракции, возникающей при дроблении и хранении ферросилиция, путем сжигания в газообразном азоте.

2. Разработан технологический регламент и временные технические условия на порошкообразный нитридсодержащий материал на основе нитридов элементов III-VI групп.

3. В рамках Российско-Тайваньского проекта 07-03-92001 ННС_а по теме «Создание многокомпонентных металлсодержащих катализаторов для разложения органических загрязнителей методом каталитического озонирования» совместно с Тайваньским университетом испытаны и внедрены продукты СВ-синтеза на основе нитридов бора и кремния в процессах каталитического разрушения стойких органических загрязнителей (щавелевая кислота) для повышения эффективности очистки сточных вод.

материалы, полученные по Нитридсодержащие разработанной 4. внедрены производство абразивного технологии, В инструмента (полировальные пасты, шлифовальные круги) на ЗАО «ИНФ-АБРАЗИВ» (г.Волжский), абразивных гранул на предприятии ООО «АРДИНАЛ» (г.Новосибирск), пленочных нагревателей на ООО «ЮРМАШ». Прошли промышленное апробирование катализаторы на основе нитрида кремния в ОАО «Глиоксаль-Т» (г. Томск). Опытная партия нитрида кремния испытана при производстве кремния высокой чистоты в Институте геохимии им. А.П.Виноградова (г. Иркутск).

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на 29 международных и всероссийских конференциях и симпозиумах, в том числе: Международных симпозиумах по CBC: IV - м (Toledo, Spain, 1997), V-м (Москва, 1999), VI - м (Haifa, Israel, 2002), VII - м (Crakow, Poland 2003), VIIIм (Sardinia, Italy 2005), IX - м (Dijon, France 2007), X - м (Armenia, Tsakhkadzor 2009); II, IV, V, VI Всероссийских научных конференциях «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2006, 2000. 2004. 2008); III Международной научно-технической конференции «Проблемы промышленных СВС – технологий» (Барнаул, 2000), VII Международной конференции по высокоазотистым сталям (HNS, Ostend, Belgium 2004), XIII Международном симпозиуме по горению и взрыву (Черноголовка, 2005), VI Международной научно-технической конференции «Материалы и технологии XXI века» (Пенза, 2008), IV Международном симпозиуме «Горение и плазмохимия» (Алматы, Казахстан, 2007), VIII Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные

материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, Беларусь, 2008), VI конференции «Неорганические материалы» Международной (Дрезден, Международной конференции «Материаловедение Германия, 2008), тугоплавких соединений: достижения и проблемы» (Киев, Украина, 2008), XI научно-практической конференции «Химия – XXI век: новые технологии и продукты (Кемерово, 2008), Х Международной конференции «Физикохимические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2007), Международной выставке – семинаре (София, 2005), Пятом семинаре СО РАН – УрО РАН «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, 2005), Общероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2004, научно-практической 2007), Международной конференции «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке» (РХТУ, Москва, 2008), II Российско-Французском семинаре «Nanotechnology, energy, plasma, lasers» (Томск, 2008), Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» (Северск, 2009), VIII International Conference «Mechanisms of catalytic reactions» (Novosibirsk Scientific Centre, Russia, 2009).

Публикации Основные положения диссертации опубликованы в 46 работах, включая 18 статей в изданиях, рекомендованных ВАК, 5 статей в иностранных журналах и пять патентов РФ.

Объем и структура диссертационной работы Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка литературы из 422 наименований и приложения. Работа изложена на 373 страницах машинописного текста, содержит 51 таблицу, 191 рисунок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена актуальность исследований, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая ценность работы.

<u>В первой главе</u> (Нитриды, композиционные материалы на их основе и методы их получения) представлен аналитический обзор литературных данных о проблемах и задачах в области создания керамических материалов, включая научно-технологические аспекты синтеза исходных порошков нитридов и нитридсодержащих композиций, их физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики композиционных материалов на их основе.

Значительный вклад в создание новой области материаловедения, изучающей керамические материалы на основе нитридов и нитридсодержащих композиций, включая развитие технологий синтеза порошков, изучение механизмов и кинетики их консолидации внесли А.Г.Мержанов, И.П.Боровинская, Ю.В.Левинский, Р.А.Андриевский, Г.В.Самсонов, Т.Я.Бартницкая, П.С.Кислый, Т.Я.Косолапова, Г.Г.Гнесин, и другие ученые.

<u>Во второй главе</u> (Характеристики реагентов синтеза нитридов и нитридсодержащих композиций, методология работы) представлена методическая часть работы и характеристики объектов исследования. Приведены физико-химические и технологические характеристики промышленных ферросплавов и природного минерального сырья как исходных реагентов для синтеза нитридов и нитридсодержащих композиций. Представлена структурно-методологическая схема исследований процессов нитридообразования при горении ферросплавов в азоте.

В настоящее время производится более 100 различных наименований сплавов химических элементов с железом, как простых, так и комплексных (состоящих из трех и более элементов), предназначенных для легирования и раскисления стали. Физико-химические свойства исследуемых сплавов представлены в таблице 1.

Марка	Содержание	Содержание		Фазовый состав	Температура	
ферро-	основного	элементов ***, %		ферросплава	плавления сплава	
сплава	элемента,	Si	Al		(начало-окончание),	
	%**	Не	более		°C	
ФС 75	78,5 (Si)	-	3,0	FeSi ₂ (BT), Si	1210-1315	
ФС 65	66,7 (Si)	-	2,5	FeSi ₂ (BT), Si	1210-1250	
ФС 45	45,2 (Si)	-	2,0	FeSi ₂ (BT), FeSi	1210-1300	
ПУД 75	80,0 (Si)	-	2,5	FeSi ₂ (BT), Si	1210-1315	
ФТи65	65,9 (Ti)	1,0	5,0	FeTi,a-Ti	1085-1120	
ФТи 30*	30,6 (Ti)	-	-	FeTi,Fe ₂ Ti	1430	
ФНбО	60,1 (Nb)	1,2	3	Nb ₁₉ Fe ₂₁	1600	
FeV80	78,8 (V)	2,0	1,5	V(Fe)-твердый раствор	1690-1730	
FeCr80	78,6 (Cr)	1,5	-	Cr(Fe)- твердый раствор	1580-1640	
ФБ 20	20,8 (B)	2,0	3,0	FeB, B	1500-1750	
* модельный сплав; ** мас. %, *** остальное (до 100%) Fe и примеси по ГОСТ; ВТ - высокотемпературная модификация						

Таблица 1 - Физико-химические характеристики ферросплавов - реагентов CBсинтеза нитридов

Исследуемые ферросплавы по типу диаграмм состояния можно разделить на следующие группы.

1. Ферросплавы, образующие широкую область твердых растворов – феррованадий и феррохром. Компоненты сплавов 1-ой группы образуют также промежуточные σ-фазы в области эквиатомного состава. При горении сплавы этой группы в области составов, соответствующей твердым растворам, могут вести себя как однофазная система.

^{** -} Здесь и далее по тексту массовые проценты

2. Ферросплавы, образующие несколько химических соединений, и при этом имеющие либо незначительную взаимную растворимость компонентов в твердом состоянии (ферробор, феррониобий), либо широкую область твердых растворов (ферротитан), либо широкую область твердого раствора на стороне одного компонента при практическом отсутствии взаимной растворимости на стороне другого компонента (ферросилиций). Анализ диаграмм состояния ферросплавов второй группы свидетельствует о полифазности изучаемых промышленных составов сплавов. наличии фазовых превращений при И эвтектического плавления изменении температуры. Указанные различным факторы, наряду сродством С компонентов сплава к азоту и их количественным соотношением, могут существенное закономерности горения оказать влияние на И принципиальную возможность осуществления СВ-синтеза.

Изучение физико-химических свойств природных минеральных концентратов (циркон, ильменит, топаз, глинозем) позволили сделать вывод о возможном их использовании для синтеза керамических композиций на основе нитрида кремния.

Методика синтеза нитридов и нитридсодержащих композиций горением ферросплавов в азоте. Сжигание ферросплавов проводили в установке постоянного давления объемом 3л и реакторе опытно-промышленного типа объемом 20 л при давлении газообразного азота 0,2 - 10 МПа. При этом варьировали компонентный состав исходных смесей. Воспламенение вольфрамовой образцов осуществляли с помощью электроспирали. Выделившееся тепло инициировало химические реакции в слое образца, и возникала волна горения, которую наблюдали в виде светящейся зоны. оборудована Экспериментальная установка датчиками температуры, аналого-цифровым преобразователем давления, И компьютером. Для механизма процесса нитридообразования осуществляли исследования остановку фронта горения (закалка), путем быстрого (1-2 с) прекращения доступа азота в зону реакций. Температуру процесса измеряли с помощью термопар BP5/BP20, установленных в различные области цилиндрических образцов. Содержание азота в продуктах СВС определяли методами Кьельдаля, Дюма и горячей экстракции, основанном на восстановительном плавлении в среде химически чистого инертного газа (LECO TN - 114). Фазовый состав определяли рентгеновским анализом (ДРОН 2, СоКа; XRDструктурно-морфологические CAMEBAX-MICROBEAM); 6000. CuKa; характеристики исследованы с помощью электронного микроскопа (SEM 515 Philips, JEOL SM – 894, Philips CM 30, Tescan LMU II, ЭМ 125).

<u>В третьей главе</u> (СВС нитридов с использованием ферросплавов в качестве реагентов) представлены результаты термодинамического расчета максимальной температуры горения и равновесного фазового состава, влияния основных параметров процесса горения на степень азотирования

продуктов СВ-синтеза. Основное внимание уделено организации стационарных режимов горения как наиболее важных для получения однородных высокоазотированных продуктов. Установлены особенности горения в азоте сплавов и механических смесей элементов. Представлены результаты исследований влияния различных по физико-химической природе добавок на нитридообразование при горении ферросплавов в азоте и проанализированы закономерности процесса горения.

СВС азотированных ферросплавов относится к фильтрационному горению, которое реализуется в гибридных системах «твердое – газ». Фильтрация азота при горении ферросплавов осуществляется за счет возникающей разности давлений в зоне реакции, где непрерывно поглощается азот, и в объеме реактора, где давление остается практически постоянным.





а: 1 – ФНб0; 2- Сг, 3- FeCr80, 4- Nb; **б**: 1- FeV80, 2 – ФТи65, 3 – ФС75, 4 – Si, 5 – V, 6 – Тi

В условиях фильтрационного горения одним из основных факторов, влияющих на протекание процесса, является давление азота. На рисунке 1 представлена зависимость степени азотирования ферросплавов и химических элементов от давления азота. Степень азотирования (m) определяли как отношение количества азота, поглощенного образцом в процессе горения, к количеству азота, необходимому для полного превращения нитридообразующего элемента в нитрид.

Из рисунка видно, что степень азотирования ферросплавов выше, чем соответствующих химических элементов, за исключением феррохрома. Система Fe-Cr-N (рисунок 1a, кривая 3) оказалась весьма чувствительной к изменению давления азота. Степень азотирования продуктов горения феррохрома в азоте, монотонно возрастая с увеличением давления, достигает максимальных значений, сравнимых со степенью азотирования хрома (рисунок 1a, кривая 2), при давлении свыше 9 МПа. Это связано с низкой

теплотой образования нитридов хрома, их низкой термической устойчивостью и подтверждается довольно низким значением критерия возможности осуществления процесса CBC (К = 13,9).

В системе Fe-Nb-N при давлении азота более 2 МПа достигается максимальная степень азотирования продуктов горения. Получение высокоазотированного феррониобия обусловлено оптимальным сочетанием следующих факторов: высокая теплота образования NbN (236,4 кДж/моль), высокие температуры плавления сплава (1873 К), диссоциации нитрида (2740 К) и достаточное содержание нитридообразующего элемента в исходном ферросплаве (60,1%), что проявляется в оптимальном значении критерия (К = 20,8).

Для сплавов ФС75, ФТи65, FeV80 не достигается максимальная степень азотирования во всем диапазоне давления азота (рисунок 1.б). Характерной особенностью этих сплавов является высокие значения критерия (K = 53,3 - 62,8), обусловленные высоким сродством нитридообразующих элементов к азоту, высокой их концентрацией в сплаве (65 - 80%) и низкой температурой плавления исходных сплавов. Горение сплавов, как и соответствующих химических элементов, сопровождается плавлением исходного сплава, что снижает газопроницаемость пористого образца, влияет на закономерности фильтрационного горения и приводит к низкому выходу нитридов.

Степень азотирования продуктов горения (рисунок 2), снижается с уменьшением пористости образцов. Такая зависимость обусловлена как



Рисунок 2 - Влияние пористости исходных образцов на степень азотирования продуктов СВС 1 – ФНб0; 2 - FeV80, 3 – ФС75

уменьшением исходной поверхности контакта реагирующих компонентов (сплав – азот) в более плотных образцах, так и фильтрационными затруднениями, возникающими при доставке азота в зону реакции. Исследования показали, что степень азотирования и макроструктура конечных продуктов зависят от режима горения. Реакционная волна горения может распространяться по образцу с постоянной скоростью. линейной В ЭТОМ случае стационарное наблюдается распространение фронта горения. Такой режим СВС наиболее благоприятный, образование поскольку обеспечивает однородного продукта с высоким выходом нитридов. Однако горение ферросплавов,

как правило, осуществляется в нестационарных режимах: автоколебательном и поверхностном. Горение ферросилиция в азоте происходит в автоколебательном режиме. Природа пульсаций реакционного фронта –

избыток энтальпии в прогретом слое образца, что приводит к его сгоранию. ферросилиция гармонические колебания При горении фронта трансформированы в релаксационные, которые состоят из чередования вспышек и депрессий. На рисунках 3, 4 представлен продольный скол образца азотированного ферросилиция и изменение степени его азотирования распространения волны горения. При горении ферротитана, вдоль феррованадия, феррониобия и феррохрома наблюдается другая форма неустойчивого горения – поверхностный режим, связанный со скоростью фильтрации реагирующего газа. Противоположным поверхностному режиму является послойный (стационарный) режим горения. Определяющим фактором реализации того или иного режима является скорость фильтрации и соотношение между временем фильтрации реагирующего газа и временем химической реакции. При послойном режиме реакционная волна охватывает все сечение образца, тогда как при поверхностном горении реакция распространяется преимущественно по его поверхности. При этом степень азотирования наружных слоев значительно выше, чем внутренних (рисунок 5). Полученные результаты свидетельствуют о том, что неустойчивые режимы горения (автоколебательный и поверхностный) приводят к наличию пространственной неоднородности продуктов синтеза, их низкой степени азотирования, многофазности, загрязнению целевого продукта компонентами исходного сплава или промежуточными фазами. Для получения продукта с высоким выходом нитридов элементов требуется управление процессом горения. Для достижения основной задачи СВ-синтеза - получение продукта



Рисунок 3 – Фотография азотированного ферросилиция (продольный разрез), сгоревшего в автоколебательном режиме Светлый слой обогащен Si_3N_4 ; темный слой силицидами железа $(P_{N2} = 4 M\Pi a, d = 50_{MM})$



Рисунок 4 – Изменение степени азотирования по высоте (вдоль волны горения) сгоревшего в автоколебательном режиме ферросилиция (P_{N2}= 4 МПа, d = 50мм)



Рисунок 5 – Фотография образца азотированного ферротитана, сгоревшего в поверхностном режиме (P_{N2}= 2 МПа, d = 30мм)

предпочтительного фазового состава и микроструктуры, определяющих его свойства - необходимо регулировать температуру, скорость горения и глубину превращения.

Изучено влияние содержания нитридообразующего элемента в сплаве на процесс синтеза нитридов на примере ферросилиция со следующим содержанием кремния в сплавах (%): 80,0 (ПУД 75); 78,5 (ФС 75); 66,7 (ФС 65); 45,2 (ФС 45). Для сопоставимости результатов все сплавы азотировали в одинаковых условиях: давление азота 1-10 МПа, диаметр образца 50-60 мм, размер частиц сплава – менее 160 мкм. Несмотря на качественно одинаковый фазовый состав сплавов ПУД 75, ФС 75 и ФС 65, горение последнего удается организовать в узком диапазоне давлений (5-7 МПа), в то время как сплавы ПУД 75, ФС 75, несмотря на нестационарный режим распространения волны горения, азотируются в широком диапазоне давлений 1 -10 МПа. Столь существенные различия в процессах горения сплавов определяются их количественным фазовым составом. При переходе от ФС 75 к ФС 65



Рисунок 6 - Кривые ДСК (1,2) и ТГ (3,4) – комплексного термического анализа порошков ферросилиция ΦC 75 (1,3) и ΦC 65 (2,4) в азоте. Скорость нагрева 20 °C в минуту

уменьшается относительная фазы первичного доля кремния, а содержание лебоита (FeSi₂), напротив, возрастает. Это приводит к увеличению доли расплава для ФС 65 по ΦC 75 сравнению c при температуры достижении эвтектики, что плавления демонстрируют наглядно азотирования результаты сплавов условиях В программированного нагрева (рисунок 6). На кривых ДСК для ΦС 65 регистрируется глубокий эндотермический эффект 1214,9°C. при соответствующий плавлению эвтектики FeSi₂ – Si, площадь которого значительно

превышает площадь соответствующего эффекта для Φ C 75. Значительное количество расплава, образующееся при повышении температуры, создает дополнительные фильтрационные затруднения для поступления азота в зону реакции, обусловливает невозможность реализации процесса CBC при пониженных давлениях азота (менее 5 МПа) и низкую степень азотирования при давлении свыше 5 МПа. Максимальная степень азотирования (m = 1) Φ C 65 достигается в присутствии комплексной добавки «NH₄F + предварительно

азотированный ферросилиций» (таблица 2). Механизм действия комплексной добавки обусловлен устранением фильтрационных затруднений за счет тугоплавкой компоненты (предварительно азотированный введения ферросилиций Fe-Si-N) с одной стороны, И ускорением процесса нитридообразования за счет переведения реакции в газовую фазу через образование SiF₄ с другой.

Экспериментально установлено, что для организации процесса азотирования ферросилиция ФС 45 необходимо использование тонкодисперсных порошков (менее 10 мкм) и высокое (более 8 МПа) давление азота.

Таким образом, содержание нитридообразующего элемента в сплаве, наряду с его фазовым состоянием являются определяющими факторами в

Таблица 2 – Влияние условий	СВ – синтеза на степень	азотирования	продуктов
горения в азоте ферросилиция	различных марок		

Марка	Условия горения	Добавка, %	Степень			
ферро-			азотирования,			
сплава			m			
ФС 75	Р _{N2} = 2 - 8 МПа, d = 50 мм, r < 160 мкм	-	0,7 – 0,76			
ФС 75	Р _{№2} = 2 - 8 МПа, d = 50 мм, r < 160 мкм	Si ₃ N ₄ (40-50)	1,0			
ФС 75	Р _{№2} = 2 - 8 МПа, d = 50 мм, r < 160 мкм	Fe-Si-N* (40-60)	1,0			
ФС 75	Р _{N2} = 4 - 10 МПа, d = 50 мм, r < 160 мкм	Хлорид аммония, NH ₄ Cl (3,0 – 10,0)	1,0			
ФС 75	Р _{N2} = 4 - 10 МПа, d = 50 мм, r < 160 мкм	Фторид аммония, NH ₄ F (3,0 – 10,0)	1,0			
ФС 75	P _{N2} = 2- 8 МПа, d = 50 мм, r < 160 мкм	Фторид магния, MgF ₂ (1,0)	1,0			
ФС 65	Р _№ = 6 - 7 МПа, d = 50-60 мм, r < 160 мкм	-	0,6-0,7			
ФС 65	Р _№ = 5 - 7 МПа, d = 50-60 мм, r < 160 мкм	Фторид аммония, NH ₄ F (1,0)	0,8-0,85			
ФС 65	Р _{N2} = 5 - 7 МПа, d = 50-60 мм, r < 160 мкм	Fe-Si-N (5-20)	Не горит			
ФС 65	Р _{N2} = 1 - 10 МПа, d = 50-60 мм, r < 160 мкм	Комплексная добавка** (35-45)	1,0			
ФС 45	P _{N2} = 2 - 10 МПа, d = 50-60 мм, r < 160 мкм	-	Не горит			
ФС 45	P _{N2} = 8 - 10 МПа, d = 50-60 мм, r 40 мкм, преобладающая фракция менее 10 мкм	-	0,5			
 * - Fe-Si-N - предварительно азотированный ферросилиций ** - комплексная добавка представляет собой смесь предварительно азотированного ферросилиция (99,0 %) и фторида аммония NH₄F (1,0 %) 						

процессе синтеза нитрида кремния. Этот вывод подтверждается результатами исследования процесса азотирования сплавов Fe-Ti с содержанием титана 65,9 %, 30,6 % и Fe-V, с содержанием ванадия 78,8 % и 50,1 %. Сплавы с низким содержанием нитридообразующих элементов, представляющие собой соответственно интерметаллическое соединение Fe₂Ti и промежуточное соединение σ -Fe-V азотируются в режиме горения со 100 % - м выходом нитридов в продуктах CBC. Напротив, продукты горения сплавов с высоким содержанием нитридообразующих элементов, представляющие собой двухфазный сплав FeTi - Ti и твердый раствор железа в ванадии V(Fe), имеют низкую степень азотирования (m = 0,50 - 0,75).

Следовательно, фазовый состав продуктов горения можно регулировать, изменяя наряду с основными параметрами синтеза, соотношение компонентов в исходном сплаве.

<u>В четвертой главе</u> (Фазообразование и формирование структуры продуктов азотирования ферросплавов в режиме горения) представлены результаты исследований фазового состава продуктов горения в зависимости от различных параметров синтеза: давления азота, пористости исходных образцов, температуры горения, разбавления конечным продуктом, введения активных добавок. Исследованы структурные характеристики продуктов СВС азотирования и особенности формирования их микроструктуры. Представлены результаты влияния различных по физико-химической природе добавок на процесс нитридообразования, фазовый состав и морфологию продуктов СВС.

Исследование процессов структуро- и фазообразования нитрида кремния при горении ферросилиция в азоте показало, что изменение таких параметров как начальное давление азота, плотность шихты, дисперсность исходного порошка, диаметр образца не приводят к полному превращению кремния в нитрид. Продукты горения ферросилиция в азоте многофазны. Кроме основных фаз α - и β - Si₃N₄ в образце присутствуют свободный кремний, железо и силициды железа FeSi₂, FeSi, Fe₅Si₃, Fe₃Si. Продукты горения ферросилиция в азоте, состоящие только из нитрида кремния и железа удается получить при использовании различного рода добавок (таблица 2).

Таблица 3 - Кристаллографические характеристики полиморфных модификаций нитрида кремния

	Тип	Параметры кристаллической решетки,			
Фаза	кристаллической	НМ			
	решетки	а	b	с	
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	

дифракционной электронной микроскопии Методом установлены αβмодификациями, имеющими наряду с И гексагональную кристаллическую решетку, полиморфные модификации нитрида кремния с тетрагональной (γ) и орторомбической (δ) кристаллическими решетками (таблица 3). По результатам ПЭМ - исследований установлено, что продукты СВС азотирования ферросилиция характеризуются сложным строением отдельно взятых частиц. На поверхности крупных частиц наблюдается некоторое количество более мелких, размеры которых изменяются в пределах – от 8 нм до 330 нм (рисунок 7).



Рисунок 7 - Электронно-микроскопические изображения частиц продукта CBC - азотирования ферросилиция, имеющих дислокационную субструктуру

Микродифракционный анализ позволил установить следующие сочетания фаз: $1.Si + \beta - Si_3N_4$; $2.Si + \alpha - Si_3N_4$; $3.FeSi + \beta - Si_3N_4$; $4.Fe_3Si + \beta - Si_3N_4$.;

5.FeSi₂ (орторомб.) + δ -Si₃N₄; 6. FeSi₂ (тетраг.) + γ -Si₃N₄; 7. Fe₅Si₃ + β -Si₃N₄; Орторомбическая и тетрагональные модификации нитрида кремния находятся во взаимосвязи с силицидом железа аналогичных кристаллических решеток. По результатам РФА исходный ферросилиций представлен тетрагональной модификацией дисилицида железа (α - FeSi₂) и кремнием. Высокотемпературная α - FeSi₂ может превращаться в низкотемпературную β- FeSi₂, имеющую орторомбическую элементарную ячейку с параметрами: a= 0.98792, b = 0.77991 и c = 0.78388 нм. Образование γ - Si₃N₄ и δ - Si₃N₄ обусловлено азотированием низкотемпературной и высокотемпературной модификаций дисилицида железа соответственно. Когерентный переход решетки одной фазы в решетку другой фазы возможен при структурном и размерном соответствии старой и появляющейся в ней новой фаз. Скорость образования и роста кристаллов в случае сопряженности (когерентности) решеток очень высока, что значимо для быстропротекающего процесса горения ферросилиция в азоте ($U_r = 0, 1 - 0, 4 \text{ мм/c}$).

Процесс нитридообразования при горении ферросилиция в азоте в общем случае может осуществляться по четырем механизмам: «твердое - газ», «жидкость - газ», «пар - газ» и «пар - жидкость - кристалл». Как

показали результаты синхронного термического анализа поглощение азота путем взаимодействия «твердое-газ» не превышает 2-3%. Этот тип взаимодействия может реализоваться в процессе СВС в зоне прогрева (до появления эвтектического расплава), однако из-за достаточно высокой скорости горения его вклад в процесс нитридообразования минимален.

микроструктуры Исследования конечных продуктов горения, закалочных структур, а также учет температурных характеристик процесса СВС позволили сделать вывод о том, что вклад механизмов «жидкость-газ», «пар-газ» и «пар-жидкость-кристалл» в суммарный процесс образования кремния достаточно весом. Ha рисунке представлены нитрида 8 микрофотографии демонстрирующие образование продуктов горения, нитрида кремния через раствор-расплавную кристаллизацию «жидкое-газ» (а), с участием парогазовой фазы по механизму ПЖК (б, в) и «газ-твердое»



Рисунок 8 – Электронно-микроскопические снимки продуктов горения ферросилиция в азоте

а - затвердевшая капля железокремниевого расплава со «стекающими» кристаллами нитрида кремния, образующими крупный кристалл (на заднем плане); взаимодействие «жидкое-газ»; **б**, **в** - кристаллы нитрида кремния с шаровидной глобулой на вершине, растущие по механизму ПЖК; **г**- кристаллы нитрида кремния в виде шаровидных многогранников, образовавшихся по механизму «пар-газ»



Рисунок 9 – Физико-химическая модель образования нитрида кремния в процессе горения ферросилиция в азоте

(г). На рисунке 9 представлена физико-химическая модель образования нитрида кремния в процессе горения ферросилиция в азоте.

Процессы фазообразования нитридов титана при горении ферротитана в азоте определяются такими параметрами синтеза, как давление азота, плотность образца и состав исходной смеси. С увеличением давления азота мононитрида титана возрастает содержание продуктах реакции. В Азотирование ферротитана в режиме СВС приводит к образованию мононитрида титана. Только при пониженных значениях давления азота (<2 МПа) наблюдается также нитридная фаза состава TiN_{0.3}. Установлено, что максимальную степень продукты горения, имеющие азотирования, отличается по фазовому составу от других образцов присутствием фаз Al_{0.4}Fe_{0.6} и Ti₃Al₂N₂. Промышленный ферротитан содержит в своем составе алюминий. Фазовая диаграмма состояния тройной системы Fe-Al-Ti характеризуется широкими областями гомогенности на основе Fe, FeTi и Fe₂Ti. По результатам МРСА и РЭМ - исследований фаза на основе Ti-Al-N находится в виде игольчатых и нитевидных кристаллов, растущих по механизму «пар-жидкость-кристалл». В продуктах горения с более низкой степенью азотирования алюминий не образует отдельной фазы Al_{0.4}Fe_{0.6}, а находится в виде твердого раствора в железе. Для понимания процессов нитридообразования, происходящих в условиях СВС-азотирования сложной



Рисунок 10 – Фрагменты рентгенограмм продуктов СВСазотирования механической смеси титана, железа и алюминия в стехиометрии сплава ФТи 65 (б) и сплава ФТи 65 (а) при давлении азота 2 МПа 1-TiN; 2-TiN_{0,3}; 3-Fe; 4- Al_{0,4}Fe_{0,6};

5-FeTi; 6-Ti₃ Al_2N_2 ; 7-Fe₂Ti

четырехкомпонентной системы Ti-Fe-Alприготовлена Ν была механическая порошков смесь элементов В стехиометрии ферротитана (ФТи 65). По результатам РФА продуктов горения механической смеси установлено, что основной фазой при давлениях азота менее 3 МПа является TiN_{0.3}, в то время как в продуктах горения сплава основной фазой является TiN, а фаза $TiN_{0.3}$ фиксируется только на пределе горения сплава при давлении азота 0,5 МПа (рисунок 10).

Установленные различия в фазовом составе продуктов горения механической смеси и сплава обусловлены тем, что при горении смеси образование продукта происходит конкурирующим по реакциям: взаимодействие азота С алюминием и взаимодействие азота с приводить что может титаном, К кинетическому торможению процесса в







Рисунок 11 - Электронномикроскопические снимки продукта горения ферротитана в азоте

а - кристаллизация TiN из расплава; б, в – рост кристаллов Ti-Al-N по механизму ПЖК

(P = 2 МПа, d = 30 мм, 40 % предварительно азотированного ферротитана) целом. Установлено, что при прочих равных условиях содержание нитрида титана в продуктах азотирования смеси ниже, чем в продуктах азотирования сплава. При горении сплава реализуется единственный ПУТЬ протекания диффундирует процесса: титан К межфазной границе и расходуется в процессе нитридообразования. При этом обогащается сплав железом алюминием. оттесняемыми В центр частицы. Для получения продуктов азотирования с максимально возможным выходом нитрида титана исходный разбавляют сплав предварительно азотированным ферротитаном.

Исследование микроструктуры продуктов азотирования со 100% -м выходом нитрида титана позволило установить некоторые морфологические Основная особенности. часть спека состоит из частиц округлой формы (рисунок 11 а). В пустотах и раковинах наблюдали тонкие паутиноподобные образования, состоящие ИЗ нитей толщиной менее 0,3 мкм и длиной 40-50 мкм (рисунок 11 б), а также игольчатые кристаллы (рисунок 11 в), что указывает на различные механизмы роста кристаллов при азотировании ферротитана. Сферические частицы на вершинах кристаллов **(B)** свидетельствуют о механизме ПЖК. Указанный механизм не характерен для

роста кристаллов нитрида титана.

При горении ферротитана с низким содержанием титана в сплаве (30,6 %) в продуктах горения независимо от давления азота образуется нитрид титана (TiN) и железо.

Полученные экспериментальные данные позволяют представить ферротитана следующим структуру волны горения В co азоте распределением стадиям соответствующих физико-химических ПО

процессов. На температурном профиле (рисунок 12) можно условно выделить несколько зон, отличающихся характером тепловыделения. Зона I – зона прогрева. Здесь скорость процесса нитридообразования мала, а температура образца определяется теплом, выделяющимся в



Рисунок 12 — Типичный температурный профиль волны горения ферротитана в азоте при давлении азота 3 МПа

высокотемпературной зоне. Продолжительность этой стадии составляет ~ 3 с. При температуре 800 °С начинается зона около тепловыделения, активного которое осуществляется за счет нитрида образования титана. Температура в этой зоне увеличивается в течение 5 секунд с 800 °С до 1940°С. В этой области температуре 1085°C при появляется эвтектический расплав, процесс после чего нитридообразования

осуществляется по механизмам

«твердое - жидкость - газ» и «жидкость - газ». Затем на температурном профиле наблюдается зона (III) с практически постоянной температурой, соответствующей плавлению сплава на основе Ti-Fe-Al с растворенными в нем первичными кристаллами TiN. В области IV по мере расходования титана из ферротитана скорость реакции снижается, при этом уменьшается и тепловыделение. В зоне V наблюдается некоторая немонотонность снижения температуры, что связано с процессами кристаллизации расплава на основе железа, обогащенного алюминием. Зона VI соответствует практически инертному остыванию продукта азотирования.

Фазовый состав продуктов азотирования феррованадия в зависимости от параметров процесса CBC представлен нитридами β-V₃N, δ- VN_{0.7-0.1} и γ -VN_{0.6-0.7}. Нитрид V₁₆N присутствовал только в закалочных структурах. Основным фактором, определяющим фазовый состав продуктов азотирования феррованадия, является давление азота И разбавление исходного сплава предварительно азотированным (Fe-V-N). При разбавлении исходного сплава на 20 % Fe-V-N продукт горения представляет собой композицию, состоящую из VN и Fe. Процесс нитридообразования при азотировании феррованадия в режиме горения начинается с образования твердого раствора азота в феррованадии путем диффузионного насыщения. Затем образуются низшие нитриды ванадия. Тепло, выделяющееся в процессе нитридообразования, приводит к плавлению сплава Fe-V-N, и диспергированию первоначального нитридного слоя вытекающим расплавом. Окончательное формирование фазового состава и конечной структуры происходит за фронтом горения в процессе доазотирования путем рекристаллизации нитридных фаз через расплав (при высоких давлениях азота) или твердофазного спекания частиц (при низких давлениях азота).

Нитридообразование при горении феррониобия и феррохрома в азоте протекает без участия расплава. При азотировании феррониобия, как и при азотировании металлического ниобия, образование нитрида ниобия происходит по твердофазному механизму за счет растворения азота в объеме частицы с образованием твердого раствора азота в феррониобии и выделения зародышей нитридных фаз NbN, которые, объединяясь, образуют сплошной слой с видимой границей раздела. Результаты локального MPCA. проведенные в центре частицы и по ее периметру, свидетельствуют о том, что нитрид ниобия расположен в поверхностном слое частицы, а железо локализовано в центральной ее части. Анализ микроэлектронограмм, полученных с отдельных частиц азотированного феррониобия с высоким содержанием азота, показал, что на частицах состава NbN обнаружены наноразмерные (~5 нм) частицы фазы Nb_{4-x}Fe_{2+x}N, располагающиеся на дислокациях. Процесс нитридообразования протекает по твердофазному механизму путем реакционной диффузии азота вглубь частицы через образование тройного соединения Nb_{4-v}Fe_{2+v}N. В таких условиях скорость тепловыделения и распространения волны горения будет определяться скоростью диффузии азота вглубь частицы, и зависеть от размера частиц исходного сплава. Действительно, феррониобий в отсутствии мелкой фракции не горит. Продукты азотирования феррохрома по результатам РФА представлены α - железом, мононитридом хрома CrN, субнитридом хрома Cr₂N и сложным нитридом (Cr,Fe)₂N. С увеличением давления азота увеличивается доля мононитрида хрома и, соответственно, уменьшается доля



Рисунок 13 – Микрофотография продукта СВС-азотирования феррохрома

серые участки $(1 - 4) - (Cr,Fe)_2N;$ темно-серые (5) - CrN; светлые участки (6) - Fe; (× 2000, P = 6 МПа)



Рисунок 14 - Фрагменты рентгенограмм исходного ферробора (а) и продукта горения в азоте ферробора с добавкой 7 % бора (б) **1** – FeB; **2** – B₂O; **3** – BN, **4** – Fe

сложного нитрида $(Cr,Fe)_2N$. Продукт азотирования с максимальным выходом CrN получен при давлении азота 10 МПа и выше. Электронномикроскопические исследования "закаленных" образцов, имеющих низкую степень азотирования, показали, что вокруг фазы темно-серого цвета существует оторочка, серого цвета (рисунок 13). МРСА анализ, проведенный в точках 1 - 4, показал, что область серого цвета соответствует сложному нитриду хрома и железа (Cr,Fe)₂N. В центре зерна область темно-серого цвета является CrN. На основании результатов РФА и локального МРСА можно полагать, что по мере продвижения в глубь зерна наблюдается последовательное замещение атомов железа атомами азота по схеме:

 $Cr,Fe \rightarrow (Cr,Fe)_2N \rightarrow Cr_2N \rightarrow CrN$

Процесс фазообразования нитрида бора. Максимальный выход нитрида бора достигается при добавлении к исходному ферробору 5 - 10 мас % аморфного бора, при этом продукты горения состоят из нитрида бора гексагональной модификации и а – Fe (рисунок 14). Микроструктура ферробора горения в азоте отличается многообразием продуктов морфологических форм. Причем наблюдается существенная разница в форме частиц наружной и центральной частей сгоревшего образца. Это связано с присутствием в аморфном боре борной кислоты и образованием в процессе СВС газообразных соединений, главным образом субоксида бора B₂O₂. Субоксид в процессе СВС устремляется в более холодные наружные слои горящего образца, где в процессе азотирования образует «ажурные» слоистые структуры гексагонального нитрида бора (рисунок 15 а). В центральной части образца нитрид бора находится в виде дисков, толщина которых не превышает 0,1 - 0,2 мкм, а диаметр менее 3,3 мкм (рисунок 15 б).

<u>В пятой главе</u> (Химически и термически сопряженный синтез композиционных керамических порошков на основе нитридов) проанализированы особенности получения композиционных керамических композиций: Si_3N_4 – SiC, Si_3N_4 - ZrO₂ - Si_2N_2O , Si_3N_4 - TiN - Si_2N_2O , Si-Al-N-O, Si_3N_4 –BN. При этом показана возможность использования тепла



Рисунок 15 - Электронно-микроскопические фотографии частиц продуктов азотирования ферробора с добавкой 10 % аморфного бора **a** – наружная часть (×5000) **б** – внутренняя часть сгоревшего образца (×4580)

«высокотемпературного химического реактора» (реакция взаимодействия ферросилиция с азотом) для их синтеза и установлено, что химическое и термическое сопряжение играют ведущую роль в процессах СВ-синтеза композиций. Приведены результаты влияния состава исходных смесей на режимы горения, структурные и фазовые характеристики продуктов горения. Найдены параметры синтеза керамических композиций с максимальным выходом нитридов.

Принципы химического сопряжения и классическое определение сформулированы сопряженных процессов были H.A. Шиловым. Применительно к процессам СВС идея организации химически и термически сопряженных процессов горения принадлежит А.Г. Мержанову. В процессах СВ - синтеза композиционных материалов, когда исходная шихта является многокомпонентной, чаще всего реализуется термическое и химическое сопряжение. Однако чтобы говорить о сопряжении, необходимо установить химических превращений и роль стадийность отдельных стадий В протекании процесса.

В качестве индуцирующего (первичного) процесса рассматривается процесс азотирования ферросилиция в режиме горения, сопровождающийся значительным тепловыделением, которое осуществляется за счет взаимодействия кремния с азотом:

 $3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 751 \text{ кДж}$ (1) <u>Композиционные материалы состава Si_3N_4 – SiC</u> получают методом CBC с использованием в качестве исходных порошков кремния и сажи. Горение сплава Fe-Si в присутствии добавок сажи ранее не изучалось. Исследования показали, что в присутствии сажи при достижении температуры плавления эвтектики происходит растворение сажи в железокремниевом расплаве с образованием промежуточного соединения переменного состава по схеме:

 $[Fe - Si]_{pacn nab} + C + N_2 \rightarrow FeSi_xC_vN_z$ (2)процесс нитридообразования индуцирует генерацию Экзотермический активных центров (железокремниевый карбонитрид переменного состава), что поддерживает реакцию взаимодействия кремния и углерода, имеющую небольшой тепловой эффект (ΔH = - 66,16 кДж/моль), недостаточный для протекания этого процесса в режиме горения. На рисунке 16 реагирующие вещества обозначены в соответствии с терминологией, принятой для характеристики химически сопряженных процессов. Железокремниевый карбонитрид переменного состава FeSi_xC_vN_z можно рассматривать как промежуточное соединение, связывающее два процесса – нитридирования и карбидизации. Вторичный (сопряженный) процесс образования карбида кремния в свою очередь оказывает влияние на первичный процесс образования нитрида кремния, замедляя его.

Несмотря на то, что энергетические ресурсы системы не использованы



Рисунок 16 - Схема сопряжения процессов нитридо- и карбидообразования при горении ферросилиция в азоте

(в продуктах горения остались Si процесс FeSi₂), горения И замедляется из-за кинетического торможения реакции нитридообразования карбидом кремния, образующимся на железокремниевого поверхности расплава. При этом температура горения снижается, 0 чем свидетельствует появление В продуктах горения низкотемпературной фазы α-Si₃N₄.

В целом можно говорить о взаимном «усилении-ослаблении» реакций или «химической интерференции» – уменьшении скорости образования продуктов первичной реакции и ускорении образования продуктов вторичной реакции, что подтверждается результатами РФА продуктов горения. Создание условий, при которых возможен баланс между скоростями двух процессов (нитридо- и карбидообразование), путем разбавления исходной смеси предварительно азотированным ферросилицием позволяет осуществить синтез композиции Si₃N₄ - SiC - Fe в самораспространяющемся режиме.

Синтез композиции на основе Si₃N₄ – ZrO₂ осуществляли С цирконового концентрата. Промышленные технологии использованием переработки цирконового концентрата для получения ZrO₂ сложны И энергозатратны, поскольку циркон является одним из самых стойких и трудновскрываемых минералов. Энергоемкость многостадийность И существующих технологий приводит к тому, что цены на продукцию (ZrO₂) на порядок выше стоимости самого концентрата. В условиях СВС процесс азотирования ферросилиция в присутствии циркона для максимально возможной степени азотирования можно представить в виде брутто-реакции следующей схемой:

 $FeSi_2 + 4 Si + ZrSiO_4 + 4 N_2 \rightarrow Si_3N_4 + ZrO_2 + 2 Si_2N_2O + Fe$ (3) При распространении волны горения в зависимости от температуры синтеза осуществляется протекание следующих физико-химических процессов:

– при 1206°С - плавление эвтектики FeSi₂ – Si, образование железокремниевого расплава. Начинается стадия активного образования Si₃N₄ за счет взаимодействия кремния с азотом по механизму «жидкость-газ»:

– выше 1350°С происходит диссоциация силицидов железа с выделением кремния, который азотируется с образованием Si₃N₄.

– при достижении 1677°С в реакционной волне горения происходит плавление циркона с разложением на составляющие его оксиды: диоксид циркония (ZrO₂) и кристобалит (SiO₂). При температуре 1687°С образуется эвтектический расплав состава 5 % ZrO₂ + 95 % SiO₂. Высококремнеземистый

цирконийсиликатный расплав, взаимодействуя с железокремниевым расплавом, образует газообразный монооксид кремния (SiO).

- выше 1687°С монооксид кремния азотируется в газовой фазе с образованием Si₂N₂O и конденсируется в более холодной (наружной) части образца. Поток SiO_(r), направленный из центра образца оказывается «встречным» по отношению к потоку азота, который поглощается фронтом горения из объема установки реактора и направлен к центральной части образца. «Встречный» поток оказывает сопротивление потоку N₂, что приводит к локализации реакции преимущественно в наружных слоях образца и реализации поверхностного режима горения.

Продукты азотирования смеси «ферросилиций - циркон» (рисунок 17 а, б) морфологически неоднородны и представлены в основном двумя типами: нитевидными кристаллами - «вискерами», имеющими диаметр около 0,5 мкм и длину более 100 мкм и сростками (10 - 40 мкм) более мелких ограненных кристаллов, которые имеют в сечении шестигранник (б). Детальное исследование микроструктуры нитевидных кристаллов (а) 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: ПЖК и «кристаллы представляют собой Si₂N₂O.

Установлено, что максимальная степень превращения ферросилиция достигается при введении в исходную смесь «ферросилиций – циркон» предварительно азотированного ферросилиция в количестве 20 – 30 %. При этом максимальная температура горения определяется равновесием между нитридом кремния и продуктами его диссоциации – кремнием и азотом, и составляет 2036°C, что согласуется с расчетными данными (T = 2074 °C).



Рисунок 17 - Электронно-микроскопический снимок продукта горения в азоте смеси «ферросилиций - циркон» (а ×6000 - наружная часть образца; б × 2000 – центральная часть)

По результаты РФА продукты горения состоят из β -Si₃N₄, ZrO₂ (тетрагональная, моноклинная), Si₂N₂O и α -Fe.

<u>Синтез композиции на основе Si₃N₄ – TiN с использованием</u> ильменитового концентрата. Для вскрытия ильменита в промышленности используется сернокислотный способ и метод хлорирования. Сложная, многостадийная, энергоемкая и экологически небезопасная технология переработки титанового сырья определяет высокую стоимость продуктов по сравнению с природным титансодержащим сырьем. Использование природного сырья, не подвергнутого глубокой химической очистке, наряду с техногенным железосодержащим (ферросплавы) сырьем может существенно снизить себестоимость целевых продуктов и, как следствие, повысить их конкурентоспособность.

Общую реакцию азотирования смеси «ферросилиций – ильменит» в режиме горения для максимально возможной степени превращения ферросилиция можно представить в виде схемы:

 $FeSi_2 + 13 Si + 2 FeTiO_3 + 9 N_2 \rightarrow Si_3N_4 + 2 TiN + 6 Si_2N_2O + 3 Fe$ (4) Основной реакцией, определяющей распространение фронта горения является реакция взаимодействия ферросилиция с азотом (1).

Тепловыделение реакции (1) образования нитрида кремния индуцирует физико-химические процессы с участием ильменита: плавление ильменита (1365°С), восстановление диоксида титана и оксидов железа с образованием промежуточного интерметаллического соединения (FeTi), его азотирование с образованием TiN взаимодействие И Fe. диоксида кремния с железокремниевым расплавом и образование газообразного монооксида кремния SiO_(г), который образует оксинитрид кремния. Проведение CBC – азотирования смеси «ферросилиций – ильменит» в оптимальных условиях (добавка предварительно азотированного ферросилиция) позволяет получить композиционный порошок состава Si₃N₄ - TiN - Si₂N₂O - Fe. В отличие от горения смеси «ферросилиций – циркон» увеличение добавки ильменита приводит к уменьшению степени превращения ферросилиция, а при введении ильменита свыше 40 % система не горит (рисунок 18 г). Это связано с относительно низкой (1365°C) температурой плавления ильменита и снижением вследствие образования расплава газопроницаемости образца. Максимальный выход нитридов согласно данным РФА и химического анализа достигается при соотношении компонентов в исходной смеси: 45-50% ферросилиций, 30-35 % предварительно азотированный ферросилиций, 15 – 25 % ильменит. При этом продукты СВ - синтеза представлены следующими фазами: β - Si₃N₄, TiN, Si₂N₂O и α - Fe. Микроструктура продуктов взаимодействия с азотом смеси «ферросилиций - ильменит» отражает многообразие протекающих в волне горения и за ее фронтом процессов образования и роста кристаллов, и представляет собой несколько морфологических разновидностей (рисунок 18): сростки мелких ограненных

кристаллов (а), нитевидные кристаллы диаметром 0,1 – 0,2 мкм и длиной > 50 мкм (б) и кристаллы в виде «перьев» (в).



Рисунок 18 – Микрофотографии продуктов азотирования смеси «ферросилиций – ильменит» (а, б – × 6200, в – × 3100) и зависимость степени превращения ферросилиция от содержания циркона и ильменита в исходной смеси (г):1- смесь «ферросилиций – циркон»; 2- смесь «ферросилиций – ильменит»

СВ-синтез β-сиалона типа Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} осуществляли с использованием глинозема $(\alpha$ -Al₂O₃) и - топаза (Al₂SiO₄(F, OH)₂) фторалюмосиликата. природного Экспериментально установлено, что максимальная степень азотирования (m=0,98) продуктов СВС достигается при следующем соотношении компонентов исходной смеси: 40-65% ферросилиция; 20-30% глинозема и 20 – 30 % предварительно ферросилиция. азотированного По результатам РФА продукты СВ- синтеза представлены композицией В- сиалонов с величиной Z_{γ} равной 1.31 И 3 (Si_{4.69}Al_{1.31}O_{1.31}N_{6.69} и Si₃Al₃O₃N₅), а также железом (α-Fe) и силицидом железа (Fe₃Si). Установлено, что введение топаза (0,5-1,0%) переводит автоколебательный режим горения, характерный для азотирования ферросилиция лобавок более без В предпочтительный стационарный. Рассмотрены физико-химические индуцированные процессы, горением ферросилиция. Установлено, ЧТО перед фронтом горения (850 - 1000°C) топаз подвергается термической деструкции (5) с образованием $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2),$ муллита кремнезема В виде кристобалита И газообразного фтористого водорода:

6 $[Al_2SiO_4(F,OH)_2] \rightarrow 2 [3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2] + 2 SiO_2 + 6 HF$ (5) При температуре свыше 1000°С вероятно

взаимодействие: SiO₂ + 4 HF → SiF₄ ↑ + H₂O ↑ (6) С повышением температуры свыше 1800°С происходит плавление муллита с разложением, при этом выделяется корунд.

Образующиеся при термодеструкции топаза газообразные продукты, разрыхляя

образец, способствуют процессу фильтрации азота к зоне реакции. Тетрафторид кремния азотируется в процессе горения с образованием нитрида кремния по следующим реакциям:

$$\operatorname{SiF}_{4\,(\Gamma)} + \operatorname{Si}_{(\Gamma)} \to 2 \operatorname{SiF}_{2\,(\Gamma)} \tag{7}$$

 $6 \operatorname{SiF}_{2(r)} + 2 \operatorname{N}_2 \to \operatorname{Si}_3\operatorname{N}_{4(r)} + 3 \operatorname{SiF}_{4(r)}$ (8)

Вновь образующийся в реакции (8) SiF₄ способствует повторению цикла и обеспечивает процесс азотирования через парогазовую фазу.

По завершении процесса азотирования кремния SiF₄ взаимодействует с железом в атмосфере азота с образованием трифторида железа, который обнаружен в приповерхностных слоях сгоревшего образца и на стенках CBC-установки.

О существенной роли парогазового массопереноса при азотировании ферросилиция в присутствии топазового концентрата свидетельствуют и результаты исследования микроструктуры продуктов горения: нитевидные кристаллы и кристаллы призматического габитуса диаметром около 1-3 мкм и длиной до 10 мкм.

<u>СВ-синтез композиции Si₃N₄ – ВN</u> осуществлялся с участием сплава железо-бор, который самостоятельно в азоте не горит. Эксперименты показали, что возможность получения композиции Si₃N₄ – BN методом CBC путем добавления к ферросилицию порошка ферробора не столь очевидна. Так при содержании ферробора в исходной шихте от 10-50 % горение организовать не удалось. Процесс CBC смеси «ферросилиций + ферробор» реализуется при наличии в ней добавок (таблица 4).

Введение инертного компонента улучшает условия фильтрации реагирующего газа и возможности осуществления процесса горения. При синтезе композиции Si_3N_4 – BN прежде всего происходит процесс азотирования ферросилиция с образованием нитрида кремния, который индуцирует термоактивируемый процесс образования BN взаимодействием ферробора с азотом.

Основные	Инертная	Добавка	Условия	Характеристика	Фазовый состав		
компоненты	добавка,	NH ₄ F,	горения	процесса горения	продукта СВС		
смеси	мас.%	мас.%					
$\Phi C: \Phi E =$	-	-	Р _{N2} =2-8 МПа	Не горит	-		
55-90% : 10-			d=45-60 мм				
45%							
$\Phi C: \Phi E = 50$ -	5-25%	-	Р _{№2} =5 МПа	Горит, свечение	Si ₃ N ₄ , BN, Fe, Si,		
75% : 10-40%	Fe-Si-N		d=50 мм	слабое	FeSi ₂ , FeSi, FeB,		
					Fe_2B .		
$\Phi C: \Phi E = 50$ -	5-25%	1	Р _{№2} =5 МПа	Горит, свечение	Si ₃ N ₄ , BN, Fe,		
75% : 10-40%	Fe-Si-N		d=50 мм	яркое	Fe ₅ Si ₃		
$\Phi C: \Phi E = 50$ -	5-20%	1	Р _{N2} =5-6 МПа	Горит, свечение	Si ₃ N ₄ , BN, Fe,		
75% : 10-40%	Si ₃ N ₄		d=50 мм	яркое	Fe ₃ Si		
ФС – ферросилиций; ФБ-ферробор; Fe-Si-N – предварительно азотированный ферросилиций							

Таблица 4 - Синтез композиции Si₃N₄ - BN

(Получение свойства нитридсодержащих Шестая глава U порошков, композиционной керамики и технологии с использованием нитридсодержащих продуктов СВ-синтеза) посвящена исследованию обогащения CBC процесса химического продуктов В растворах для выделения нитридов и нитридсодержащих минеральных кислот композиций. Рассмотрены научно-технические аспекты применения как нитридсодержащих очищенных ОТ железа порошков, так И железосодержащих продуктов СВС-азотирования ферросплавов, а также особенности получения и свойства нитридно-оксидной керамики.



Рисунок 19 - Технологическая схема получения нитридов и нитридсодержащих композиций азотированием ферросплавов в режиме CBC

Технологическая схема получения нитридов и нитридно-оксидных композиций представлена на рисунке 19. Предложенный технологический процесс включает подготовку порошкообразных реагентов (промышленных ферросплавов смесей минеральным оксидным или ИХ с сырьем, ферросплавом, сажей), синтез нитридсодержащих продуктов в режиме горения в азоте, дезагрегирование или измельчение полученных пористых продуктов СВС-азотирования, их классификацию и кислотное обогащение. Хлорное железо, являющееся побочным продуктом в данном процессе, имеет устойчивый спрос в некоторых областях промышленности. На стадии измельчения и классификации продуктов СВС образуются порошки и гранулы композиций, являющиеся абразивом, компонентом огнеупорных

масс (Si₃N₄ + Fe), катализаторами (BN + Fe; Si₃N₄ + Fe) или резистивным материалом (TiN+Fe) (рисунок 20). После кислотного обогащения остаточное содержание железа в нитридах и нитридно-оксидных композициях составляет 0,01-0,5 мас.%. Выходной контроль качества порошков и гранул заключается в определении их фазового состава, содержания в них железа и примесей и дисперсности после измельчения в шаровых мельницах.



Рисунок 20 – Схема применения продуктов горения ферросплавов в азоте

<u>Исследован процесс получения нитридсодержащих порошков из</u> <u>продуктов CBC методом кислотного обогащения</u>, получены керамические порошки и гранулы с остаточным содержанием железа 0,01-0,5 %. Установлено, что на стадии кислотного обогащения в растворах соляной кислоты происходит выделение наноразмерной фракции за счет удаления железа, которое «склеивает» частицы нитридов. Микроструктура кристаллов CrN в результате кислотного обогащения приобретает характерные особенности, в виде ступеней роста, которые могут служить центрами повышенной каталитической активности.

Керамические материалы на основе нитридсодержащих порошков, полученных азотированием ферросплавов. Нитридная и оксидно-нитридная керамика была получена методом горячего прессования в азоте при T=1650-1750°С продуктов СВС-азотирования ферросплавов как после кислотного обогащения, так и без очистки от железа (таблица 5).

			T	1 1	,		
Керамичес-	S	Активатор	Условия	Кажу-	Твердость	K _{1c} ,	σ
кая	уд.,	спекания,	прессования,	щаяся	по	$M\Pi a/M^{1/2}$	изгиба.
композиция	M^2/Γ	мас. %	Т (°С); Р (МПа);	плот-	Роквеллу,		МΠа
			выдержка (час)	ность,	HRA		
				г/см ³			
Si ₃ N ₄	2,1	5 %	1750°С; 40 МПа,	3,2	94	5,1	610
		ПХС-2	выдержка 2 часа				
$Si_3N_4 - Fe$	2,0	5-10 %	1650°C; 20-60	3,2-3,4	91-93	5,8	340-
		ПХС-1	МПа, выдержка 0,5				540
			— 2,0 часа				
$Si_3N_4 - ZrO_2$	2,5	5%	1650-1700°C; 20-	3,0-3,4	87	7,0	215-
$-Si_2N_2O$		ПХС-1	40 MΠa,				540
			выдержка 0,5-2				
			часа				
β-сиалон –	2,2	5 %	1700°С; 60 МПа,	3,2	88	3,8	280
Fe		ПХС-2	выдержка 0,5 часа				
β-сиалон	2,5	5 %	1700°С; 60 МПа,	3,2	89	4,8	400
		ПХС-2	выдержка 0,5 часа				
ПХС – плазмохимические порошки, полученные на СХК, г. Северск							
ПХС-1: смесь	$ZrO_{2}(76)$	$5\%) + Al_2O_2$	$20\%) + Y_2O_2 (4\%) \cdot \Pi \Sigma$	ХС-2 ⁻ смес	ь Al ₂ O ₂ (96%)	$+ Y_2O_2 (4\%)$	
1		$\gamma \gamma $				-203(1/0),	

Таблииа 5 – Свойства горячепрессованных нитридсодержаших материалов

Создание нанесенных металлсодержащих катализаторов парциального И

окисления органических соединений. Исследовано влияние фазового состава структурных особенностей Si₃N₄ на состояние и каталитическую активность частиц нанесенного серебра. Полученный катализатор содержит равномерно распределенные по поверхности Si₃N₄ частицы серебра, (рисунок 21), и является стабильным в условиях катализа. Селективность по глиоксалю полученного Ag/Si₃N₄- катализатора составляет 45-50 % при конверсии 80-81%, что сопоставимо с нанесенными Ад катализаторами на основе алюмосиликатных носителей. Преимуществами использования Si₃N₄ в



Рисунок 21 - Светлопольное изображение катализатора (а), микродифракционная картина (б), гистограмма распределения частиц Ад по размерам на данном участке (в) (темные округлые образования на рисунке 21 а – частицы серебра)

качестве носителя являются: 1) реализация каталитического процесса в более широком температурном интервале (до 650°С); 2) повышенная устойчивость наноразмерных (40- 80 нм) Ад-частиц к спеканию в условиях высокотемпературного процесса и равномерное их распределение; 3) отсутствие нежелательного углеотложения на поверхности носителя.

Железосодержащие продукты СВС-азотирования ферросилиция И ферробора – перспективные катализаторы процесса глубокой деградации соединений Исследована органических при очистке сточных вод. сорбционная И каталитическая активность железосодержащих CBCпродуктов в процессах каталитического озонирования, установлены факторы раствора, (pH фазовый состав дисперсность катализатора, И продолжительность процесса), влияющие на эффективность удаления





щавелевой кислоты, установлены условия 100 %-ой ее деградации до CO_2 и H_2O (рисунок 22), предложен радикально-цепной механизм окисления с участием гидроксил радикала. Установлено, ЧТО высокая каталитическая активность синтезированного катализатора сохраняется при его многократном использовании.

<u>Применение CBC-порошков на</u> основе нитрида кремния для изготовления абразивных гранул. Режущая способность (Q) абразивных гранул из «Si₃N₄ +Fe»

на органической связке (рисунок 23) превышает режущую способность гранул из нормального электрокорунда на 24,3% (таблица 6).

Таблица 6 – Характеристика абразивных гранул из нитрида кремния и композиционных материалов на его основе

,	1			
материал	Съем	Износ	Коэффици-	
	металла	гранул	ент	
	(Q), г/ час	(g), г/час	галтования	
			(Q/g)	The shares in
Si ₃ N ₄ - Fe	2,8	7,0	0,4	
Si ₃ N ₄	1,1	6,3	0,2	
Si ₃ N ₄ -ZrO ₂ (т,м) -	0,6	6,2	0,1	TATION
Si ₂ N ₂ O - Fe				
Si ₃ N ₄ - TiN -	2,3	7,0	0,3	A A A A A A A A A A A A A A A A A A A
Si_2N_2O - Fe				
Al ₂ O ₃	2,2	6,9	0,3	Рисунок 23 - Фотография
				абразивных гранул из Si ₃ N ₄ - Fe

1. Разработан новый подход к синтезу тугоплавких нитридов элементов III-VI групп, заключающийся в использовании ферросплавов в качестве исходного сырья и создании условий осуществления процесса, обеспечивающих выход нитридов более 96% за счет изменения давления реагирующего газа (0,5-10 МПа) и температуры процесса (1500 - 2100°C).

2. Критерий оценки возможности азотирования ферросплавов в режиме СВС включает содержание нитридообразующего элемента и железа в сплаве, тепловой эффект образования и температуру диссоциации нитрида, теплоту и температуру плавления сплава. При этом граничные значения критерия находятся в пределах 9-13.

3. Температура взаимодействия и равновесный состав продуктов горения по результатам термодинамического расчета определяются главным образом химическим составом сплава, соотношением компонентов в исходном сплаве и давлением азота в системе. Сплавы Fe-Si, Fe-Ti, Fe-Nb, Fe-V, Fe-B могут быть проазотированы в режиме горения в широком диапазоне изменения давлений азота и концентраций нитридообразующего элемента в сплаве, тогда как при азотировании Fe-Cr этот диапазон узок и соответствует высоким давлениям азота (> 6 МПа) и высокому содержанию хрома (> 60 мас.%) в ферросплаве.

4. Процесс горения ферросплавов в азоте в зависимости от физикохимических свойств исходного ферросплава протекает либо с образованием расплава, либо в твердой фазе. Условно ферросплавы делятся на две группы: ферросилиций, ферротитан, ферробор и феррованадий в процессе СВС образуют расплав, тогда как феррохром и феррониобий азотируются без образования расплава, что обусловливает различный механизм нитридообразования.

5. При нерегулируемом CBC-азотировании ферросплавов процесс осуществляется в нестационапных режимах (автоколебательном или поверхностном) с низкой степенью азотирования продуктов (m = 0,5-0,7). Предпочтительным является стационарный режим синтеза. Его протекание достигается увеличением давления азота, введением предварительно азотированного ферросплава и/или солевых добавок, увеличивающих долю газофазных реакций, что обеспечивает высокую степень азотирования продуктов синтеза (m = 0,95-1,0) и их химическую и фазовую однородность.

Предварительно азотированный ферросплав необходимо вводить в 6. качестве компонента исходной смеси (до 60 что обеспечивает %), фильтрации улучшает условия азота зоне теплоотвод, К реакции, предотвращает коагуляцию расплавленных частиц и сохраняет исходную величину реакционной поверхности. Однако в ряде случаев (с участием азотированный ферросплав ферросилиция) предварительно является регулятором температуры синтеза за счет диссоциации нитрида кремния,

которая активируется присутствием железа в продукте синтеза. При этом температура процесса не превышает температуру диссоциации нитрида кремния.

7. Скорость горения ферросплавов (0,03 - 2,0 мм/с) в азоте значительно ниже скорости горения химических элементов (0,15-20 мм/с), поскольку в ферросплаве нитридообразующий элемент разбавлен железом на 20 - 80 %. Медленное распространение волны горения увеличивает время контакта реагентов в высокотемпературной зоне, что обеспечивает более высокую степень азотирования продуктов горения сплава, чем химических элементов.

Отличительной особенностью азотирования ферросплавов в режиме 8. СВС, по сравнению с элементными порошками или механическими смесями, составленными в стехиометрии сплава, является наличие в продуктах горения дополнительных фаз или преобладание высокоазотированных нитридов. При азотировании ферросилиция наряду с общепризнанными α-и β- модификациями, имеющими гексагональную кристаллическую решетку, образуются полиморфные модификации Si₃N₄ с тетрагональной (у) и кристаллическими решетками, орторомбической (δ) обусловленные азотированием высокотемпературной и низкотемпературной модификаций азотировании ферротитана дисилицида железа соответственно. При преобладающей фазой является кубический нитрид TiN, тогда как в продуктах горения механической смеси основная фаза - гексагональный нитрид TiN_{0.3}. При уменьшении в сплаве содержания свободного титана уменьшается доля TiN_{0,3} вплоть до полного исчезновения при азотировании сплава интерметаллического состава. Продукт азотирования феррованадия содержит только нитрид ванадия состава VN, если состав исходного сплава соответствует фазе σ-FeV. При этом процесс переходит от диффузионного насыщения элементов к химическому взаимодействию интерметаллического соединения с азотом.

При CBC-азотировании ферросплавов без образования расплава (Fe-Nb, 9. Fe-Cr) реализуется механизм реакционной диффузии в твердой фазе с образованием комплексных нитридов Nb_{4-v}Fe_{2+v}N и (Cr,Fe)₂N с последующим железа атомами азота вплоть образования замещением атомов до мононитридов NbN, CrN и Fe. В случае образования расплава процесс нитридообразования состоит из последовательных и параллельных стадий с образованием нитридов по механизму «твердое-газ», с последующим растворением твердой нитридной фазы в расплаве и кристаллизацией, а также непосредственном насыщении расплава азотом (Fe-Ti, Fe-V). При азотировании Fe-Si и Fe-B кроме механизмов «твердое-газ» и «жидкое-газ» реализуется механизм с участием парогазовой фазы с образованием нитридов по схеме «пар-кристалл» и «пар-жидкость-кристалл», которые обеспечивают рост нитевидных, вискероподобных и пластинчатых кристаллов.

10. Высокий тепловой эффект образования нитрида кремния позволяет осуществлять сопряженные процессы, трудно реализуемые в обычных (индуцирующий) Первичный процесс взаимодействие условиях. ферросилиция с азотом, результатом которого является образование основных продуктов синтеза Si₃N₄ – Fe. Фазовый состав продуктов сопряженных процессов определяется химическим и фазовым составом второго компонента, добавляемого к ферросилицию перед СВС. При добавлении сажи, циркона, глинозема, топаза, ильменита, ферробора состав вторичного процесса представлен SiC, ZrO_2 - $Si_2N_2O_2$ продуктов β-Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z} (z=3, z=1,31), TiN - Si₂N₂O - Fe, BN - Fe соответственно. При этом устойчивое образование продуктов горения первичного процесса (Si₃N₄

– Fe) обеспечивается содержанием ферросилиция в исходной смеси 45-50 %. **11.** Продукты азотирования в зависимости от состава исходной смеси представляют собой нитриды, оксиды, оксинитриды и сплавы на основе αжелеза. Примесные элементы, присутствующие в исходных смесях, в большинстве случаев концентрируются в сплаве. При кислотном обогащении сплав удаляется из продуктов CBC-азотирования и выделяются чистые нитриды и нитридно-оксидные композиции.

12. Присутствие продуктах СВС-азотирования железа В придает нитридсодержащим материалам новые функциональные качества: повышает прочность и режущую способность абразивных гранул на основе композиции Si₃N₄-Fe; повышает коррозионную устойчивость электропроводящей TiN-Fe(Al) образования жаростойких композиции за счет интерметаллических фаз системы Fe-Al; позволяет получать в процессе CBC спеченные нитридкремниевые образцы с пористостью 40-50%, которые являются носителями катализаторов или высокоактивными катализаторами.

13. Продукты азотирования ферросилиция и ферробора методом СВС являются перспективными катализаторами процесса глубокой деградации органических соединений очистке сточных вод. Установлены при закономерности и радикально-цепной механизм каталитического процесса разрушения щавелевой кислоты с применением озонирования и УФО, заключающийся в образовании малорастворимого FeC₂O₄ в объёме гранулированного продукта СВС, его разрушении на поверхности композита вследствие образования фотохимически растворе активного или В ферриоксалата железа (III), сопровождающегося 100 % -ой деструкцией щавелевой кислоты до CO₂ и H₂O. При этом высокая каталитическая активность сохраняется катализатором при его 5 - 10 кратном использовании. 14. Созданная гранулированного нитрида на основе кремния серебросодержащая каталитическая система, обладает высокой активностью и стабильностью в процессе селективного окисления этиленгликоля в глиоксаль. Использование Si₃N₄ в качестве носителя позволило реализовать каталитический процесс в более широком температурном интервале (до 650° С), обеспечило повышенную устойчивость наноразмерных (40-80 нм) Ад-частиц к спеканию в условиях катализа и равномерное их распределение, а также отсутствие нежелательного углеотложения на поверхности носителя. Селективность по глиоксалю полученного Ag/Si₃N₄- катализатора составляет 45-50 % при конверсии 80-81%, что сопоставимо с нанесенными Ag катализаторами на основе алюмосиликатных носителей.

15. Продукт азотирования ферросилиция, обладая высокой степенью изолирующей матричности фазе высокое по $(Si_3N_4),$ имеет электросопротивление (напряжение пробоя >4 кВ) и поэтому может быть при создании пленочных нагревателей. Продукт использован CBC-TiN_{0.7}, ферротитана, представляющий собой азотирования в котором равномерно распределено железо, обеспечивает удельное поверхностное электрическое сопротивление полимерной композиции в диапазоне 100-300 Ом/п и температуру эксплуатации нагревателя до 300°С. При этом проявляется эффект автоматического ограничения температуры. Композиция, содержащая продукт СВС, имеющий более высокую степень азотирования (TiN_{0.95} и Fe), имеет удельное поверхностное электрическое сопротивление Ом/□ более высокую температуру $(450^{\circ}C)$ 5-50 И эксплуатации пленочного нагревателя.

16. Нитрид кремния композиционные материалы И основе на его перспективны в качестве абразивного материала для изготовления гранул. Гранулы изготовленные из нитрида кремния состава Si₃N₄-Fe превышают по режущей способности и коэффициенту галтования гранулы, изготовленные из стандартного нормального электрокорунда на 24,3 %, а гранулы из Si₃N₄ и Si_3N_4 - $ZrO_2(T,M)$ - Si_2N_2O -Fe обеспечивают более высокое качество обработанных поверхностей деталей по сравнению c нормальным электрокорундом.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях

1. **Чухломина Л. Н**. Получение нитридов из ферросплавов, азотированных в режиме горения / Л. Н. Чухломина, М. Х. Зиатдинов, Ю. М. Максимов // Журн. прикладной химии. – 2000. – Т. 73, вып. 9. – С. 1428-432.

2. **Чухломина** Л.Н. Получение нитрида ниобия из азотированного CBCметодом феррониобия / Л. Н. Чухломина, М. Х. Зиатдинов, Ю. М. Максимов, Е. В. Сидорова // Изв. вузов. Сер. Цветная металлургия. 2002. – № 1. – С. 57-62.

3. **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.

4. **Чухломина** Л.Н. О механизме и закономерностях азотирования ферросилиция в режиме горения / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, В. Д. Китлер, О. Г. Витушкина // Физика горения и взрыва. 2006. – Т.42, № 3. – С. 71-77.

5. **Чухломина** Л.Н. Фазовый состав и морфология продуктов горения ферросилиция в азоте / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, О. Г. Витушкина, Н. Н. Голобоков, В. И. Верещагин // Стекло и керамика. – 2007. – №2. – С. 28-30.

6. **Чухломина Л.Н**. Фазовый состав продуктов азотирования ферросилиция с добавками цирконового концентрата / Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, Н. Н. Голобоков, В. И. Верещагин // Стекло и керамика. – 2008. – №2. – С. 8-10.

7. **Чухломина** Л. Н. Азотирование ферросилиция в присутствии добавок цирконового концентрата / Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, Ю. М. Максимов // Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51, № 9. – С. 86-89.

8. **Чухломина Л. Н**. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиции Si₃N₄ - ZrO₂ с использованием ферросилиция и цирконового концентрата / Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, Ю. М. Максимов // Перспективные материалы. – 2008. – №5. – С. 79-84.

9. **Чухломина** Л. Н. Механизм роста кристаллов нитрида кремния при горении ферросилиция в азоте / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов // Стекло и керамика. – 2007. – №8. – С. 18-21.

10. **Чухломина Л. Н.** Получение нитрида кремния из продуктов горения ферросилиция в азоте методом кислотного обогащения / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, З. С. Ахунова // Изв. вузов. Сер. Цветная металлургия. – 2007. – №5. – С. 65-69.

11. **Чухломина Л. Н.** Закономерности синтеза нитрида кремния горением сплава железо-кремний в азоте // Журн. прикладной химии. – 2007. – Т. 80, вып. 11. – С. 1768-1772.

12. **Чухломина** Л.Н. Неизотермическая кинетика азотирования сплава железокремний / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, В. И. Верещагин, Л. А. Егорова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2008. – №2. – С. 21 - 25.

13. **Чухломина Л. Н.** Влияние содержания кремния в исходном сплаве на синтез нитрида кремния при горении ферросилиция в азоте / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов // Стекло и керамика. – 2008. – №4. – С. 22-24.

14. **Чухломина Л. Н.** Фазовый состав продуктов горения ферросилиция в азоте в присутствии фторсодержащих добавок / Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, В. И. Верещагин // Стекло и керамика. –2008. – №7. – С. 22-24.

15. **Чухломина** Л.Н. Влияние природы растворителя на процесс формирования наночастиц серебра / И. А. Курзина, Л. Н. Чухломина, М. Н. Горленко, А. С. Блохина, О. В. Водянкина // Изв. Том. политехн. ун-та. – 2009. – Т. 314, № 3. – С. 26-31.

16. Нанесенные серебросодержащие системы на основе нитрида кремния / И. А. Курзина, **Л. Н. Чухломина**, М. Н. Горленко, О. В. Водянкина // Журн. прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 3. – С. 365-373.

17. **Чухломина Л. Н.** Закономерности синтеза нитрида хрома при горении феррохрома в азоте / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов // Журн. прикладной химии. – 2009. – Т. 82, вып. 5. – С. 705-710.

18. **Чухломина Л. Н.** Химически и термически сопряженный синтез композиций на основе нитрида кремния с использованием ферросилиция // Стекло и керамика. – 2009. – №8. – С. 21-25.

19. **Чухломина Л. Н.** Выделение нитридов из CBC-азотированных ферросплавов методом кислотного обогащения / Л. Н. Чухломина, М. Х. Зиатдинов, Ю. М. Максимов // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез : материалы и технологии. – Новосибирск, 2001. – С. 67-72.

20. Chukhlomina L. N. Separation of Nitrides from Netrided 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.

21. **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, N_{2} 1. – P. 55-63.

22. Chukhlomina L. N. Fabrication of niobium nitride from ferroniobium nitrided by Self-Propagation High-Temperature Synthesis / L. N. Chukhlomina, M. Kh. Ziatdinov // Russian Journal of non-ferrous metals. – 2002. – Vol. 43, №1. – P. 27-33.

23. **Chukhlomina L. N.** Production of silicon nitride from products of combustion of ferrosilicon in nitrogen gas by acid enrichment method / L. N. Chukhlomina, Yu. M. Maksimov, Z. S. Ahunova // Russian Journal of non-ferrous metals. -2007. -Vol.48, No. - P. 54-59.

24. Chukhlomina L. N. Combustion of Fe–Si Alloy in Nitrogen Gas / L. N. Chukhlomina, Yu. M. Maksimov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. -2007. - Vol. 16, No1. -P. 18-22.

25. Maksimov Yu. M. Self-propagating high-temperature synthesis of nitrogencontaining 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. – P. 323-326.

26. **Чухломина Л. Н**. Некоторые закономерности азотирования ферросилиция в режиме горения с участием галоидных солей аммония // Материалы Рос. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 2004. – С. 132-133.

27. **Чухломина Л. Н**. Синтез нитридов хрома горением феррохрома в газообразном азоте / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов // Материалы междунар. науч. конф. «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2006. – С. 159-160.

28. Витушкина О. Г. О возможности получения композиционных керамических порошков на основе нитрида кремния из ферросилиция методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC) / О. Г. Витушкина, **Л. Н. Чухломина** // Сб. тр. XIII междунар. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск, 2007. – С. 45-47.

29. Получение композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и диоксида циркония методом СВС / О. Г. Витушкина, **Л. Н. Чухломина**, Н. Н. Голобоков, Ю. М. Максимов // Материалы IV междунар. симпозиума «Горение и плазмохимия». Казахстан. – Алматы, 2007. – С. 162-163.

30. Витушкина О. Г. СВС композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и диоксида циркония / О. Г. Витушкина, **Л. Н. Чухломина** // Сб. статей VI междунар. науч. – техн. конф. «Материалы и технологии XXI века». – Пенза, 2008. – С. 13-15.

31. Витушкина О. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноразмерной керамической композиции Si₃N₄ - ZrO₂ / О. Г. Витушкина, Л. Н. Чухломина // Всерос. с междунар. участием конф. «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии». – Томск, 2008. – С. 110-113.

32. Витушкина О. Г. Получение керамической композиции « $Si_3N_4 - ZrO_2$ » методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / О. Г.

Витушкина, **Л. Н. Чухломина**, В. И. Верещагин // Материалы междунар. науч.-практ. конф. «Высокотемпературные материалы и технологии в XXI веке». – М., 2008. – С. 110-111.

33. **Чухломина Л. Н.** Закономерности синтеза нитрида хрома при горении феррохрома в азоте // Материалы общерос. с междунар. участием науч. конф., посвященной 75-летию Химического факультета Том. гос. ун-та «Полифункциональные химические материалы и технологии» – Томск, 2007. – С. 186-188.

34. **Чухломина** Л. Н. Неизотермическая кинетика азотирования сплава железокремний // Материалы X междунар. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах». – Кемерово, 2007. – С. 287-288.

35. **Чухломина Л.Н**. Влияние содержания кремния в исходном ферросилиции на горение сплава в азоте / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, Е. Н. Кривошеева, Т. С. Андреева // Материалы IV междунар. симпозиума «Горение и плазмохимия». Казахстан. – Алматы, 2007. – С. 291- 293.

36. Усольцева Н. В. Изучение взаимодействия сплава титан-железо с газообразным азотом / Н. В. Усольцева, **Л. Н. Чухломина** // Тр. XIV междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск, 2008. – С. 196-197.

37. Авдеева А. Ю. Синтез нитрида бора горением ферробора в газообразном азоте / А. Ю. Авдеева, **Л. Н. Чухломина** // Тр. XIV междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых «Современные техника и технологии». – Томск, 2008. – С. 8-9.

38. **Чухломина** Л. Н. Нитрид кремния - перспективный носитель серебросодержащих катализаторов селективного окисления этиленгликоля в глиоксаль / Л. Н. Чухломина, И. А. Курзина // Тр. XI междунар. науч.-практ. конф. «Химия XXI век: новые технологии, новые продукты». – Кемерово, 2008. – С. 76 - 77.

39. **Чухломина Л. Н.** Получение наноразмерных порошков нитридов кремния и бора методом CBC // Материалы Всерос. конф. «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии». – Томск, 2008. – С. 235-238.

40. Нанесенные металлсодержащие системы на основе нитрида кремния / И. А. Курзина, **Л. Н. Чухломина**, М. Н. Горленко, А. С. Блохина, О. В. Водянкина // Тр. региональной науч.-техн. конф., посвященной 15-летию общеобразовательного факультета архитектурно-строительного ун-та. – Томск, 2008. – С. 403-415.

C. A. Перспективы применения 41. Костенков нитрида кремния И композиционных материалов на его основе для изготовления абразивных гранул / С.А. Костенков, Л. Н. Чухломина // Тр. VII Всерос. науч.-практ. конф. с международным участием «Инновационные технологии И экономика в машиностроении». - Томск, 2009. - С. 154 - 159.

42. Пат. №2228291 Российская Федерация, МПК⁷ С 01 В 21/06, С 01 G 33/00. Способ получения нитрида ниобия / Л. Н. Чухломина, М. Х. Зиатдинов, Е. В. Сидорова; заявлено 21.10.02; опубл. 10.05.04, Бюл. №13. – 8 с.

43. Пат. №2257338 Российская Федерация, **МПК**⁷ С 01 В 21/068. Способ получения нитрида кремния / **Л. Н. Чухломина**, Ю. М. Максимов, А. Н. Аврамчик; заявлено 23.03.04; опубл. 22.07.05, Бюл. № 21. – 7 с.

44. Пат. № 2351435 Российская Федерация, **МПК⁵¹** В 22F 1/00, В 22F 3/23. Способ получения композиционного керамического порошка на основе нитрида

кремния и диоксида циркония и шихта для его осуществления / Л. Н. Чухломина, О. Г. Витушкина, Ю. М. Максимов; заявлено 13.06.2007; опубл. 10.04.2009, Бюл. № 10. – 7 с.

45. Решение о выдаче патента РФ от 06.08.2009 по заявке № 2008113973 по классу МПК⁷ С О4В 35/58. Способ получения порошка сиалона / **Л. Н. Чухломина**, О. Г. Витушкина, Ю. М. Максимов; заявлено 09.04.2008.

46. Решение о выдаче патента Российской Федерации от 28.09.2009 по заявке № 2008138907 по классам МПК⁷ В22F 9/16, В22F 3/23, С04В 35/58. Способ получения композиционного керамического порошка на основе нитрида кремния и нитрида титана / **Л. Н. Чухломина**, О. Г. Витушкина, Ю. М. Максимов; заявлено 30.09.2008.