Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 6 УДК 661.571.1 + 666.3-127

СТРУКТУРИРОВАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ

© В. Н. Манжай[1], М. С. Фуфаева[1], К. А. Болгару[2], А. А. Регер[2]

[1] Институт химии нефти СО РАН,
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4
[2] Томский научный центр СО РАН,
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 10/4
E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Поступила в Редакцию 20 октября 2020 г.
После доработки 10 июня 2021 г.
Принята к публикации 10 июня 2021 г.

Апробирован способ структурирования мелкодисперсного сыпучего порошка ферросиликоалюминия с помощью криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта для получения изделий заданной формы, конструкционным материалом которых является пористая нитридсодержащая керамика. Исследованы физико-механические свойства полученных образцов. Установлено, что материалы, полученные после предварительного криоструктурирования исходного порошка и последующего проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в атмосфере азота, характеризуются высокой прочностью и пористостью.

Ключевые слова: *ферросиликоалюминий; криогель; поливиниловый спирт; пористость; нитридсодержащая керамика*
DOI: 10.31857/S0044461821060050

Нитрид кремния [1] и соединения на его основе, например, сиалоны [2] – твердые растворы переменного состава $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$ (z = 0–4.2), получаемые из β-Si_3N_4 путем частичного замещения Si → Al и N → O. Нитридсодержащие материалы обладают уникальным сочетанием свойств: твердостью и огнеупорностью при высоких температурах (1500–1800°C), коррозионной устойчивостью и износостойкостью [3–5].

Технология на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения нитридов и композиционных материалов отличается низким энергопотреблением [1]. Также в целях снижения себестоимости продукции предложено использовать в качестве сырья порошок ферросплава, не подвергнутый глубокой химической очистке [5], поскольку показано, что нитриды, полученные из ферросплавов, по механическим и термическим свойствам не уступают своим аналогам [6].

С целью формирования изделий заданной конфигурации применяется предварительное прессование порошков ферросплавов под высоким давлением [1], но вследствие уменьшения порового пространства между спрессованными мелкодисперсными частицами ухудшается фильтрация азота в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и снижается глубина превращения ферросплава. Для предварительного структурирования исходных мелкодисперсных реагентов могут использоваться криогели на основе поливинилового спирта [7].

Цель исследования — разработка способа предварительного структурирования исходных мелкодисперсных реагентов для получения изделий заданной формы из пористой нитридсодержащей керамики.

Экспериментальная часть

В работе использовали мелкодисперсный порошок ферросплава – ферросиликоалюминий (ОАО «Уралредмет»), размер частиц которого менее 40 мкм.

Химический анализ образца ферросиликоалюминия выполняли рентгеноспектральным (микро-

рентгеноспектральный анализатор CAMEBAX-MICROBEAM), титриметрическим (бихроматометрическое определение железа)*, фотоколориметрическим** и комплексонометрическим*** методами.

Комплексным анализом определено, что исследуемый образец ферросиликоалюминия является многофазным материалом, состоящим из кремния и высокотемпературного лебоита ($FeSi_2$). Химический состав ферросиликоалюминия: кремний — 60%, железо — 27%, алюминий — 13%. Алюминий в свободном виде в образце не обнаружен, а присутствует в составе твердого раствора на основе $FeSi_2$, образуя две фазы ($FeSi_{2.2}Al_{0.4}$ и $FeSi_{1.6}Al_{2.2}$) с различным соотношением кремния и алюминия.

Криогели, используемые для структурирования ферросплава, получали из водного раствора поливинилового спирта (марка 1799 М, АО «Химреактив») концентрацией 5 мас% и молекулярной массой ($M \sim 100\ 000$), содержащего в своей структуре не более 1% остаточных ацетатных групп после проведенного гидролиза поливинилацетата. Растворы поливинилового спирта готовили из сухого порошка полимера в расчетном объеме дистиллированной воды с последующим нагреванием до температуры 80°С при перемешивании до образования гомогенного раствора. В качестве наполнителей применяли кварцевый песок, гранулометрический состав которого представлен частицами, характеризующимися размерами 0.5–1.0 мм (Туганское месторождение, Томская область), или кокс с частицами размером менее 1 мм (ПАО «Кемеровская топливная компания», месторождения Кузнецкого угольного бассейна). Для получения двухкомпонентного криогеля [поливиниловый спирт–деионизированная вода, полученная на аквадистилляторе ДЭ-10М (ООО «Завод «Электромедоборудование»)] полимерный раствор заливали в цилиндрическую ячейку и замораживали при температуре минус 20°С с последующим размораживанием при температуре 20°С. После цикла замораживания–оттаивания получали упругий (каучукоподобный) и нетоксичный криогель.

Методом капиллярной пропитки «снизу вверх» полимерным раствором смачивали частицы мелкодисперсных веществ (песок, кокс или ферросиликоалюминий), полученные суспензии замораживали при температуре минус 20°С. Последующее размораживание проводили при комнатной температуре и из твердых и хрупких образцов получали упругие матрицы криогелей, наполненные мелкими дисперсными ингредиентами (рис. 1). Затем при относительной деформации (γ) образцов криогелей измеряли упругое напряжение (P, Па), возникающее в материале, и по формуле Гука рассчитывали модуль упругости (G, Па).

Образцы криогелей, наполненных мелкодисперсными ингредиентами, сушили в сушильном шкафу в вакууме при остаточном давлении не более 0.01 МПа и при температуре 80°С до постоянной массы. В результате вакуумирования получали высокопористый материал с развитой капиллярной сетью во внутреннем объеме образцов.

Высушенные образцы ферросиликоалюминия помещали в установку постоянного давления [1] и сжигали в атмосфере азота при избыточном давлении 4 МПа. Использовали азот особой чистоты (Азот Е-941, ОАО «Автогенный завод»).

Воспламенение материала в установке осуществляли от порошкообразной смеси, поджигаемой с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. Азот в зону реакции поступает из объема реактора путем фильтрации через пористую систему предварительно сформированного образца. После прохождения фронта горения образец выдерживали в атмосфере азота до полного остывания. Избыточное давление азота в камере понижали до атмосферного, а продукт самораспространяющегося высокотемпературного синтеза извлекали для дальнейших исследований. Сжигание в атмосфере азота сухого порошка ферросиликоалюминия проводили по методике работы [8].

Прочностные свойства материалов оценивали по величине предела прочности на сжатие на прессе гидравлическом малогаборитном ПГМ-100МГ4 (ООО «Специальное конструкторское бюро Стройприбор») по методике.**** Пористость полученного материала определяли на ртутном порозиметре Quantachrome PoreMaster 33.

Обсуждение результатов

Криогели служат матрицей для связывания сыпучих веществ в образцы заданной формы и в предыдущих работах были использованы для формирования топливных брикетов из некондиционных отходов угля и кокса. Введение минеральных дисперсных

* *Иванова З. И., Савостин А. П.* Технический анализ. М.: Металлургия, 2011. С. 103.

** ГОСТ 13230.1–93. Ферросилиций. Методы определения кремния.

*** ГОСТ 13230.7–93. Ферросилиций. Методы определения алюминия.

**** ГОСТ 10180–90. Методы определения прочности по контрольным образцам.

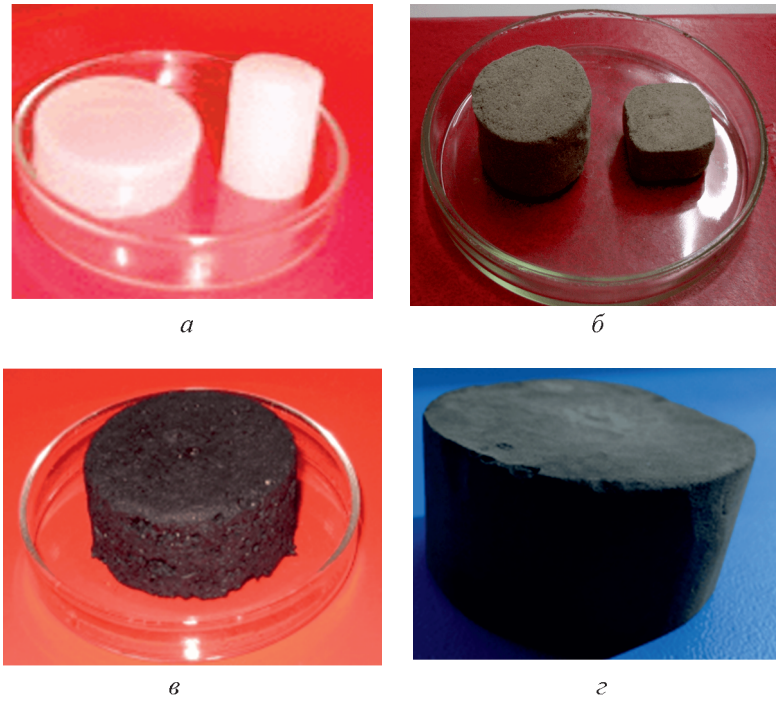


Рис. 1. Образцы криогелей: двухкомпонентный (поливиниловый спирт–вода) (*а*), трехкомпонентный (поливиниловый спирт–вода–песок) (*б*), трехкомпонентный (поливиниловый спирт–вода–кокс) (*в*), трехкомпонентный (поливиниловый спирт–вода–ферросиликоалюминий) (*г*).

наполнителей (песка, глины или ферросиликоалюминия) в водный раствор поливинилового спирта и последующее проведение цикла замораживания–оттаивания полученной суспензии также приводит к формированию гетерогенных криогелей, которые после сушки обладают упругими свойствами и высокой прочностью.

Введение твердых дисперсных частиц в матрицу криогеля сопровождается многократным увеличением модуля упругости по сравнению с двухкомпонентным криогелем, а увеличение числа циклов криогенного воздействия приводит к заметному повышению упругости криогелей (рис. 2).

После термической сушки криогелей, полимерная матрица (5 мас% поливинилового спирта) которых полностью заполнена дисперсным материалом, получили хрупкие изделия заданной формы (табл. 1). Высушенные образцы практически не деформируются и сохраняют прежнюю форму.

Высушенные образцы криогелей, наполненные порошком ферросиликоалюминия, были подвергнуты самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, в результате которого получены прочные и пористые нитридсодержащие материалы. Соотношение ферросиликоалюминия и поливинилового спирта выбирали исходя из расчетного содержания, необходимого для обеспечения стабильно протекающего процесса горения и дальнейшего формирования пористой структуры материала (табл. 2).

Предел прочности химически модифицированных образцов возрастает с 3.5 до 38 МПа (табл. 1, 2).

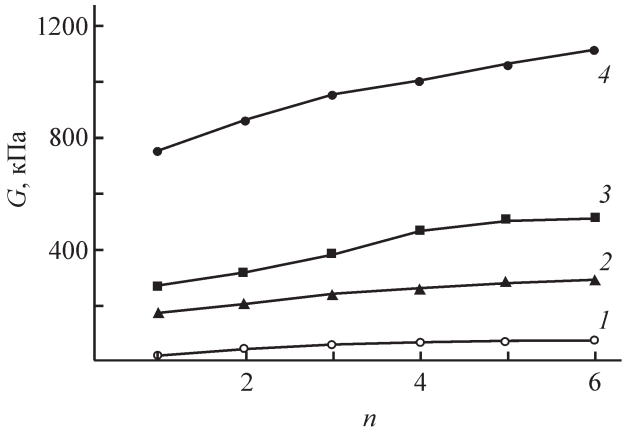


Рис. 2. Зависимость модуля упругости криогелей, сформированных на основе водного раствора поливинилового спирта (5 мас%) и мелкодисперсных наполнителей разного состава, от числа циклов замораживания–оттаивания.

1 — двухкомпонентный криогель (вода–поливиниловый спирт); *2* — криогель, наполненный коксом; *3* — криогель, наполненный ферросиликоалюминием; *4* — криогель, наполненный кварцевым песком.

Таблица 1

Прочностные характеристики высушенных образцов криогелей

Состав сухих образцов, мас%	Предел прочности на сжатие, МПа
Поливиниловый спирт 0.3 Кокс 99.7	2.6
Поливиниловый спирт 0.3 Глина 99.7	3.8
Поливиниловый спирт 0.3 Песок 99.7	5.2
Поливиниловый спирт 0.3 Ферросиликоалюминий 99.7	3.5

Диффузия молекул азота во внутренний объем сформованного изделия позволяет получить высокопористый материал с улучшенными физико-механическими свойствами [9]. Образцы, подвергнутые предварительному криоструктурированию, после проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза не имеют трещин и неоднородностей (рис. 3, *б*, *в*).

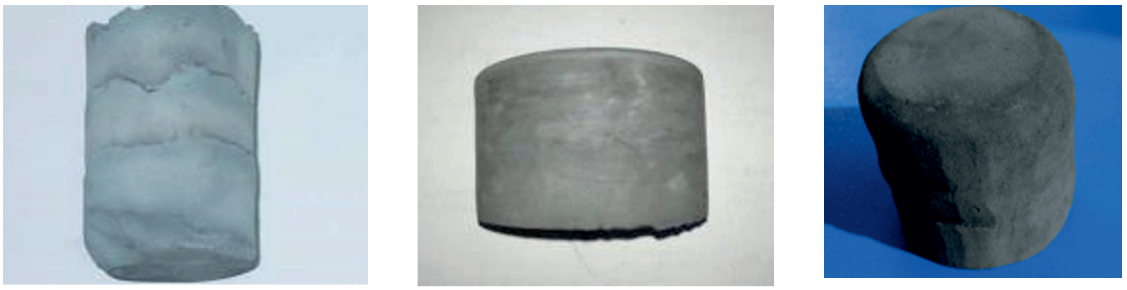
Температура горения образца ферросиликоалюминия, подвергнутого предварительному криоструктурированию, выше на ~150°C температуры горения спрессованного порошка ферросиликоалюминия, не подвергнутого такой предобработке (рис. 4). Это может быть связано с тем, что при сушке в вакууме во всем объеме криоструктурированных образцов после испарения воды возникает развитая сеть каналов капиллярных размеров. В процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза каналы заполняются азотом, что в свою очередь интенсифицирует реакцию азотирования и увеличивает температуру реакции в волне горения.

Продукты горения ферросиликоалюминия в азоте представлены следующими фазами: *1* — Si_3N_4, *2* — FeSi, *3* — $FeSi_2$, *4* — Fe_5Si_3, *5* — α-Fe (рис. 5). Присутствие силицида железа (FeSi) обусловлено диссоциацией высшего силицида $FeSi_2$ в процессе горения с одновременном азотированием выделяющегося при этом кремния до β-Si_3N_4. Нитрид алюминия в виде самостоятельной фазы не обнаруживается, поскольку образует твердый раствор на основе β-Si_3N_4. Интенсивности рефлексов нитрида кремния и железа на рентгенограммах образцов, подвергнутых предварительному криоструктурированию, выше, чем образцов без предварительной обработки, что свидетельствует о более глубоком протекании процесса нитридообразования.

Таблица 2

Свойства синтезированных нитридсодержащих материалов

Состав исходных реагентов, мас%	Фазовый состав продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза		Пористость общая, %	Предел прочности на сжатие, МПа
	основная фаза	примесная фаза		
Порошок ферросиликоалюминия 100.0	β-Si_3N_4, Fe	FeSi, β-$Si_3Al_3ON_5$	15.0	23.0
Сухой криогель: поливиниловый спирт 0.5 ферросиликоалюминий 99.5	β-Si_3N_4, Fe	FeSi, SiC, β-$Si_3Al_3ON_5$	45.0	38.0



а *б* *в*

Рис. 3. Образцы, полученные после проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в азоте порошка ферросиликоалюминия: из насыпной шихты (*а*); шихты, структурированной криогелем (*б*); образец, структурированный криогелем после механической обработки (*в*).

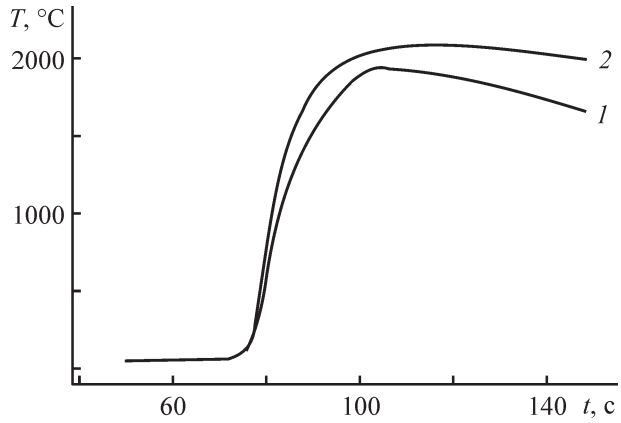


Рис. 4. Температурные профили горения в азоте насыпного порошка ферросиликоалюминия (*1*) и порошка ферросиликоалюминия (*2*), подвергнутого предварительному криоструктурированию.

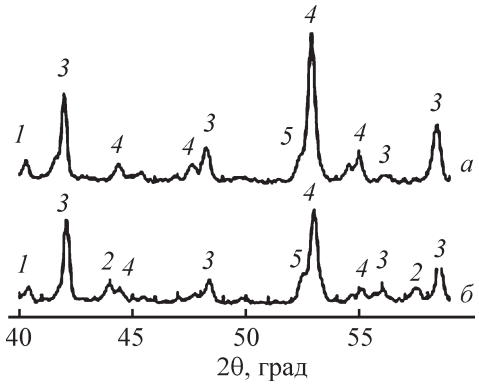


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм азотированных образцов: *а* — ферросиликоалюминия, *б* — ферросиликоалюминия с криогелем (*1* — FeSi, *2* — $FeSi_2$, *3* — Si_3N_4, *4* — Fe_5Si_3, *5* — α-Fe).

Выводы

После предварительной обработки порошка ферросплава водным раствором поливинилового спирта и последующего криоструктурирования полученной суспензии сформированы нитридсодержащие изделия заданной формы, характеризующиеся высокой прочностью и пористостью. Применение технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения нитридов и нитридсодержащих композиций позволяет осуществить синтез в одну стадию и с минимальными затратами энергии (только на инициирование реакции).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, и государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для Томского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0290-2021-0002).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Манжай Владимир Николаевич, д.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2678-2237
Фуфаева Мария Сергеевна, к.х.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4252-7786
Болгару Константин Александрович, к.т.н.,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6772-8192
Регер Антон Андреевич,
ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5269-8576

Список литературы

[1] *Максимов Ю. М., Чухломина Л. Н., Браверманн Б. Ш., Смирнов Л. А.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащих сплавов для металлургии. Новосибирск: Наука, 2014. 7–9, 11, 16–18, 72–91.

[2] *Gromov A. A., Chukhlomina L. N.* Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2015. P. 9–13.

[3] *Low I. M.* Ceramic matrix composites. Microstructure, proporties and application. Cambridge: Woodhead, 2006. P. 155–177.

[4] *Gromov A. A., Levashov E. A., Maksimov Y. M., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Borovinskaya I. P.* Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. Elsevier Inc., 2017. P. 333–335, 339–341. https://doi.org/10.1016/C2015-0-00439-7

[5] *Манашев И. Р., Гаврилова Т. О., Шатохин И. М., Зиатдинов М. Х.* Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Теория и технология металлург. пр-ва. 2019. № 4. С. 4–11.

[6] *Григорьев О. Н., Дубовик Т. В., Винокуров В. Б., Котенко В. А., Бега Н. Д., Суботин В. И., Клименко Л. И.* Горячепрессованный сиалон — перспективный материал для создания слоистых ударопрочных композитов // Огнеупоры и техн. керамика. 2007. № 2. С. 10–14.

[7] *Лозинский В. И.* Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655 [*Lozinsky V. I.* Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. N 7. P. 573–586. https://doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000399].

[8] *Болгару К. А., Браверман Б. Ш., Максимов Ю. М., Регер А. А., Верещагин В. И.* Получение композиционных материалов в режиме горения ферросиликоалюминия в форме полых цилиндров // Междунар. журн. прикл. и фундам. исслед. 2019. № 11. С. 86–91. https://doi.org/10.17513/mjpfi.12937

[9] Пат. РФ 2736195 (опубл. 2020). Способ получения пористого материала на основе нитрида кремния.