

К. А. Болгару, канд. техн. наук
(ТНЦ СО РАН, г. Томск)

В. И. Верещагин, д-р техн. наук
(НИ ТПУ, г. Томск)

А. А. Регер, аспирант
(НИ ТПУ, ТНЦ СО РАН, г. Томск)

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИАЛОНА МЕТОДОМ СВС ИЗ СМЕСИ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С МАРШАЛИТОМ

Сиалон это твердый раствор на основе Si_3N_4 , где атомы кремния и азота замещены атомами алюминия и кислорода соответственно. Сиалон обладает высокой коррозионной и химической стойкостью, огнеупорными свойствами, износостойкостью и т.д. Данные свойства позволяют использовать композиты на основе сиалона в качестве абразивного материала, носителей катализаторов, огнеупора, материала для производства двигателей внутреннего сгорания, лезвий, турбин и т.д. [1, 2]. Существует ряд методов получения композитов на основе сиалона, включая, термический синтез обжигом смеси компонентов и плазмохимический метод. Однако, данные методы требуют высоких энергетических затрат и продолжительного времени синтеза. По нашему мнению, наиболее технологичным методом получения данного материала является метод фильтрационного самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Основным недостатком фильтрационного СВС является применение в качестве исходного сырья дорогостоящих элементных порошков. Решить данную проблему позволяет использование в качестве исходной шихты ферросплавов [3].

В данной работе целью является исследование влияния добавки маршалита на процесс азотирования ферросиликоалюминия (ФСА) в режиме горения и определение оптимального состава исходной смеси для максимального выхода сиалоновой фазы в полученных композитах.

В качестве исходного материала был выбран сложный ферросплав – ферросиликоалюминий (ФСА) и природный дисперсный кремнезем (SiO_2) – маршалит. По результатам химического анализа ФСА содержит Si – 46,5 мас. %, Al – 13,3 мас. % и Fe – 40,2 мас. %. По результатам рентгенофазового анализа ФСА содержит фазы Si, FeSi_2 , $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ и $\text{Al}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3$. Маршалит представлен следующим составом: SiO_2 – 92.93 %, Al_2O_3 – 6.80 % и Fe_2O_3 – 0,27 %. Подготовка исходного порошка включала в себя две стадии, где на первом этапе исходный материал

измельчали до размера частиц менее 80 мкм, а на втором этапе сушили полученные порошки в сушильном вакуумном шкафу при температуре 150 °С в течение 3 часов для удаления воды. Фазовый состав определяли на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 (Япония). Определение кислорода и азота проводили в ТомЦКП СО РАН на приборе LEKO-ONH836 (США). Исследования проводили в установке постоянного давления при давлении азота 4 МПа, диаметре образцов 40 мм, дисперсности исходного порошка менее 80 мкм и насыпной плотности. Распространение волны горения при азотировании ФСА происходит в нестационарном режиме. При разбавлении ФСА маршалитом от 30 до 35 мас. % режим горения переходит в стационарный. Стационарный режим горения наиболее предпочтителен для процессов СВС так как при данном режиме продукты азотирования являются макро и микро однородными. Реализовать реакцию горения смеси ФСА с маршалитом возможно при разбавлении ФСА маршалитом не более 35 мас. %. Это связано с тем, что в реакциях азотирования методом СВС маршалит является инертным веществом. Как показано на рис. 1 максимальное количество азота, которое составляет 24 мас. %, смесь ФСА и маршалита поглощает при разбавлении маршалитом на 10 мас. %. Затем при увеличении разбавления наблюдается уменьшение количества поглощенного азота и скорости и увеличение содержания кислорода в продуктах горения. Данная зависимость объясняется тем, что маршалит является инертным веществом в процессах СВС и в своем составе содержит большое количество кислорода.

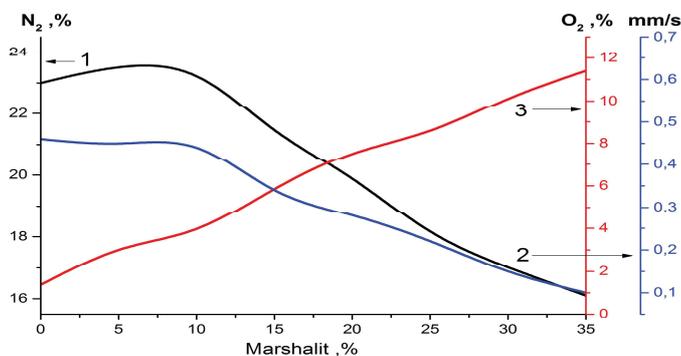


Рисунок 1 – Зависимость содержания азота (1), кислорода (3) и скорости горения (2) от добавки маршалита

На рис. 2 представлены фрагменты рентгенограмм азотированных образцов. Исходные образцы готовили из ФСА, разбавленного маршалитом от 5 до 35 мас. %. При азотировании ФСА без разбавления и при разбавлении маршалитом более 20 мас. % полученные продукты содержат фазы α -Fe, β -Si₃N₄ и FeSi₂. Разбавление ФСА маршалитом в

количество от 10 до 20 масс. % приводит к появлению фазы β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. При этом при разбавлении маршалитом на 10 масс. % наблюдается максимальный выход фазы β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и наименьшая интенсивность рефлексов фазы FeSi_2 . Наличие фазы FeSi_2 свидетельствует о неполном протекании реакции азотирования.

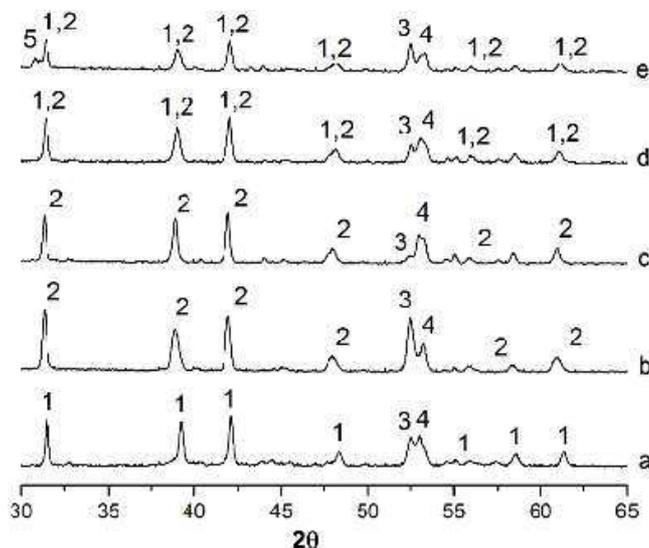


Рисунок 2 – Фрагменты рентгенограмм азотированных образцов:
1 – β - Si_3N_4 , 2 - β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, 3 – α -Fe, 4 – FeSi_2 , 5 – SiO_2
(a – ФСА, b – ФСА + 10 % маршалита, c – ФСА + 20 % маршалита,
d – ФСА + 25 % маршалита, e – ФСА + 35 % маршалита)

Таким образом, было проведено исследование влияния на процесс азотирования порошка, состоящего из ФСА с добавками маршалита (5–35 мас.%), был определен оптимальный состав смеси для максимального выхода сиалоновой фазы, который соответствует разбавлению ФСА маршалитом 10 масс. %. Продукты горения ФСА при добавке маршалита 10 масс. % являются многофазным материалом, состоящим из следующих фаз: β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, α -Fe и FeSi_2 .

Литература

1. Development and microstructural analysis of beta-SIALONs produced by spark plasma sintering / L. J. Letwada [et al.] // Materials today: proceedings, 2020.
2. Oxidation kinetics of bauxite-based β -SiAlON with different particle sizes / Qin Yanmeng [et al.] // Corrosion science, 2020.
3. Bolgaru, K. A. Nitriding of ferrochromium-aluminum during combustion and evaluation of the photocatalytic activity of obtained composites / K. A. Bolgaru, A. A. Reger, L. N. Scvortcova // IOP Conf. Series; Materials Science and Engineering. – 2018.