

## СВС НАНОРАЗМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ Si-C-N-O

Т.В. Баринава\*, В.Ю. Баринов, И.Д. Ковалев, Н.И. Мухина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\* [tbarinova@ism.ac.ru](mailto:tbarinova@ism.ac.ru)

Цель работы: получение наноразмерных композиционных порошков в системе Si–C–N–O. Композиционные порошки тугоплавких соединений кремния благодаря своим физико-химическим и термомеханическим свойствам, являются потенциально привлекательными материалами для получения керамики широкого спектра технических применений [1, 2]. Использование наноразмерных порошков, как ожидается, должно обеспечить более тонкое и более однородное распределение фаз в керамических материалах, чем в случае использования смеси, состоящей из более крупных кристаллов, и создать большую возможность для моделирования микроструктуры композитных керамик.

Для выполнения поставленной цели изучали горение смесей кремния и сажи в азоте в присутствии добавок  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Железо, присутствующее в добавке, является эффективным катализатором в процессах азотирования кремния. Введение щавелевой кислоты  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  активизирует горение кремния в азоте и приводит к образованию композиционных порошков на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC и  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  [3]. Термическое разложение соли  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в азоте происходит в области температуры 130 – 420°C с образованием газообразных CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и твердых  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и Fe в виде реакционно-активных наночастиц [4]. Присутствие в реагирующей системе реакционно-активных продуктов распада  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и сажи должно активизировать физико-химические процессы и массоперенос с участием жидкой и газовой фаз и способствовать образованию продуктов горения в виде наноразмерных частиц.

В работе использовали Si марки КРО со средним размером частиц 12 мкм, сажу марки П 804Т с размером частиц от 1 до 2 мкм и  $S_{уд.} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$ , кристаллогидрат оксалата железа  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (далее по тексту FOX). Смешивание шихтовых составов осуществляли в фарфоровой ступке. Навески шихты весом до 30 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 40 мм и высотой 70 мм и сжигали в сосуде постоянного давления объемом 1,4 л. Стакан располагали горизонтально,

образец шихты зажигали с открытого торца раскаленной вольфрамовой проволокой через промежуточный слой порошка титана. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М с применением  $\text{CuK}_\alpha$  излучения. Соотношение между фазами продукта рассчитывали по методу корундовых чисел. Морфологию продуктов изучали с помощью электронного микроскопа LEO-1450 с встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 350 (EDS).

В исследуемых условиях синтеза организовать горение смесей  $\{\text{Si}+\text{C}\}$  во всем диапазоне варьирования состава смесей при давлениях азота до 9 МПа не удалось. Введение в состав смеси  $\{\text{Si}+\text{C}\}$  добавок  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  приводило к активации процесса и прохождению реакции в самоподдерживающемся режиме.

В результате СВС все образцы продуктов горения были получены в виде цилиндрических блоков, состоящих из плотной краевой поверхности (толщина 3 – 4 мм) и рыхлой основной массы. В некоторых экспериментах на поверхности сгоревших образцов мог присутствовать непрореагировавший слой исходной шихты толщиной до 1 мм, что, очевидно, связано с теплопотерями в процессе синтеза из-за малого диаметра образца.

Согласно данным РФА, в результате синтеза получены композиционные порошки, содержащие  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . Соотношение фаз в полученных порошках зависит от состава шихты и начального давления азота. Также на дифрактограммах продуктов горения присутствуют рефлексы, указывающие на образование силицидов железа:  $\text{FeSi}$  и  $\text{FeSi}_2$ .

Определена оптимальная область параметров синтеза продукта, содержащего максимальные количества  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (75 %) или  $\text{SiC}$  (65%). Количество свободного кремния в продуктах горения не превышало 3%. Установлены зависимости фазового состава продуктов горения от состава шихты и давления азота. Показано, что зависимость образования  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  от начального давления азота носит экстремальный характер. С ростом содержания сажи в шихте наблюдается снижение в продуктах горения содержания  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  и увеличение количества  $\text{SiC}$ . Оптимальное содержание  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в шихте для получения продукта с высоким содержанием  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  (75%) составляет 0,005 М. Дальнейшее повышение содержания добавки  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в шихте не сказывается на образовании  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ . При содержании добавки менее 0,003 М организовать горение шихтовых составов  $\{\text{Si}+\text{C}\}$  не удалось.

Изучение микроструктуры полученных порошков показало, что порошки состоят из наноразмерных кристаллов различной морфологии – волокон, пластинчатых кристаллов, сфер, нитей (рис. 1).

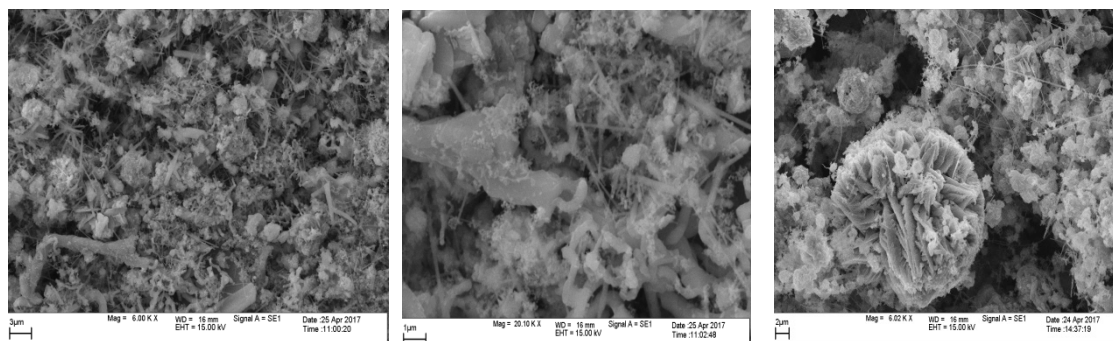
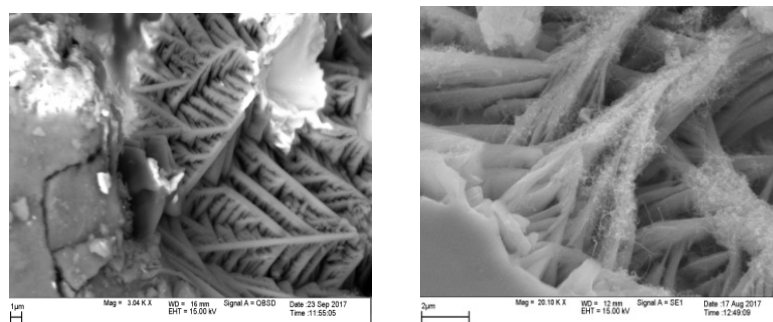


Рисунок 1. Структура продукта горения, содержащего 61 % SiC, 30 % Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, 4 % β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и 5 % α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при различных увеличениях.

Показано, что кристаллы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O могут расти с поверхности жидкой фазы Fe–Si–C, т.е. жидкая фаза находится в корне растущих кристаллов (рис. 2). Кристаллы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O представляют собой сложные многоуровневые образования, состоящие из наноразмерных кристаллов.



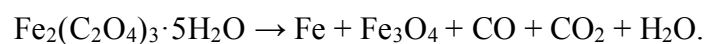
а

б

Рисунок 2. а) – кристаллы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, растущие с поверхности расплава Fe–Si–C, б) – кристаллы Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O при большем увеличении.

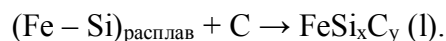
Предложен возможный механизм образования Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O в присутствии Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O:

1. Разложение Fe<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O:



2. Взаимодействие Fe и Si с образованием железосилициевого расплава Fe–Si.

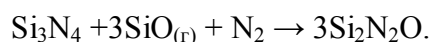
3. Растворение сажи в железокремниевом расплаве с образованием промежуточного соединения переменного состава:



4. Образование  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по механизму ПЖК:



5. Образование  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  за счет взаимодействия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с компонентами газовой фазы:



Показано, что введение в состав шихты добавок  $\text{SiO}_2$  способствует росту содержания в продуктах горения фазы  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , однако при этом наблюдаются огрубление и агломерация частиц продукта.

### Литература

- [1] D. Kata, R. Pumpuch, Solid State Ionics, 101-103, (1997) 65–70.
- [2] X. Li, L. Zhang, X. Yin, Ceram. Int., 39, (2013) 3035–3041.
- [3] T.V. Barinova, and I.P. Borovinskaya, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth., 18, (2009) 30–33.
- [4] I.P. Suzdalev, Yu.V. Maksimov, V.K. Imshennik, S.V. Novichikhin, V.V. Matveev, Yu.D. Tret'yakov, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev, A.A. Malygin, and A.A. Sosnov, Ross. Nanotekhnol., 1, ( 2006) 134–141.