

СВС 2D – НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ Si₂N₂O

Т.В. Баринава¹, В.Ю. Баринов¹, И.Д. Ковалев¹, В.Н. Семенова¹, Т.Г. Акопджанян¹, Н.И. Мухина¹

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), ул. Академика Осипьяна, д.8, г.Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

*tbarinova@ism.ac.ru

Оксинитрид кремния является многообещающим исходным соединением, способным заменить Si₃N₄ при создании широкого класса современных керамических материалов, предназначенных для работы при высоких температурах, больших механических нагрузках и в агрессивных средах благодаря ряду ценных свойств, таких как высокая стойкость к термоудару, высокая термодинамическая стабильность до температуры 2100 К, отличная устойчивость к окислению на воздухе до температуры 1900 К, низкая диэлектрическая проницаемость [1-5]. Однако для получения качественной Si₂N₂O-керамики необходимо использовать порошки, не содержащие примесей в виде свободного Si, SiO₂ и Si₃N₄.

Получить методом СВС монофазный Si₂N₂O не удалось, несмотря на разбавление смеси Si+SiO₂ конечным продуктом горения Si₂N₂O и снижение T_г до 1800 К [4] или использование порошка Si с узким распределением частиц (от 1 до 5 мкм) и разбавление смеси Si₃N₄ [5]. Конечный продукт горения содержал в небольших количествах Si и α- и β-Si₃N₄ [5] или β-Si₃N₄ [4].

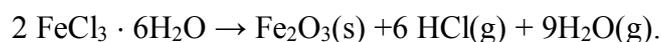
Синтез Si₂N₂O при использовании в качестве исходных компонентов Si и SiO₂ протекает в две стадии [4]:



На первой стадии синтеза образуется β-модификация Si₃N₄ [4]. При взаимодействии SiO₂ и β-Si₃N₄ образуются агломераты кристаллов Si₂N₂O с размерами 5 мкм и более.

Целью данной работы было получение в режиме СВС монофазного порошка Si₂N₂O в виде ультрадисперсных или нанодисперсных частиц.

Для выполнения поставленной цели в состав шихты Si+SiO₂ вводили добавки FeCl₃·6H₂O. При высоких температурах синтеза FeCl₃·6H₂O подвергается термическому разложению с образованием конечных продуктов по следующей схеме:



Образование активных продуктов распада - Fe₂O₃ (с последующим восстановлением до металлического Fe) и HCl способствует полноте прохождения реакции азотирования кремния и переносу кремния в газовую фазу, где протекают реакции образования α-Si₃N₄. Присутствие в реакционной системе большого количества газообразных продуктов разложения хлорного железа приводит к подавлению процессов агломерации и собирательной кристаллизации образующихся частиц продуктов горения, что важно для получения ультрадисперсных и нанодисперсных порошков.

В работе использовали Si марки КРО полидисперсного состава со средним диаметром частиц 12 мкм; порошок кристаллического SiO₂; порошок аморфного SiO₂; кристаллогидрат хлорного железа FeCl₃·6H₂O (далее по тексту FC). Мольное соотношение Si и SiO₂ составляло 3:1. Смешивание шихтовых составов осуществляли в фарфоровой ступке. Навески шихты весом до 30 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 40 мм и высотой до 70 мм и сжигали в сосуде постоянного давления объемом 1,4 л. Сжигание шихтовых образцов проводили в атмосфере азота. Стакан располагали горизонтально, образец шихты зажигали с открытого торца раскаленной вольфрамовой спиралью через промежуточный слой порошка титана. Температуру горения (T_г) определяли с помощью вольфрам-рениевых термопар (BP-5/20). Термопары устанавливали в центре шихтового образца. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на диффрактометре ДРОН-3М с применением CuK_α 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).

Синтез проводили по схеме: 3Si + SiO₂ + 0,005 - 0,01 FC, P_{N₂}= 4 - 10 МПа.

T_г для шихтового состава 3Si + SiO_{2(кр)} + 0,005 FC при P_{N₂}=10 МПа составила 2120 ± 50 К.

На рис.1 представлены данные РФА для продуктов горения смесей 3Si+SiO_{2(кр)}+0,005М FC (P_{N₂}=5 МПа) (состав 1) и 3 Si+SiO_{2(кр)}+0,01 FC (P_{N₂}=10 МПа) (состав 2) – в обоих экспериментах получен монофазный Si₂N₂O.

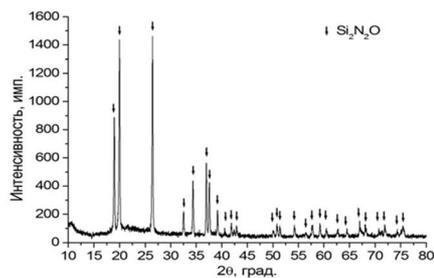


Рис.1. Данные РФА.

Изучение микроструктуры показало, что $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ для двух исследованных составов состоит из поликристаллических волокон. Разница состоит в том, что волокна состава 1 построены субмикронными кристаллами с размерами до 500нм (рис.2), а волокна состава 2 образованы наноразмерными кристаллами (рис.3).

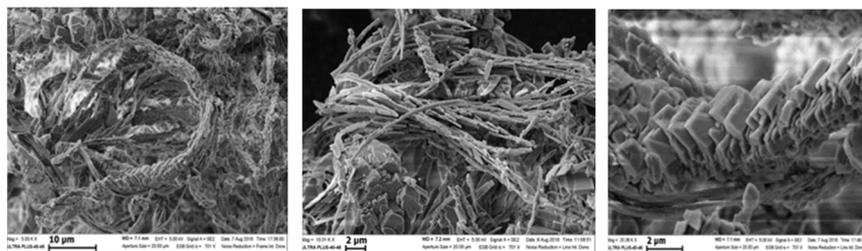


Рис.2. Микроструктура и типы волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ состава 1.

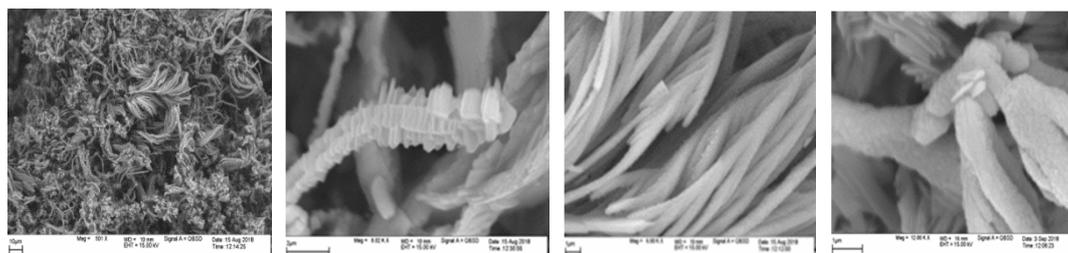


Рис.3. Микроструктура и типы волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ состава 2.

На рис. 4 и 5 представлены зависимости фазового состав продуктов горения от начального давления азота и от содержания FC, соответственно.

Использование в шихтовом составе 1 аморфной формы SiO_2 привело к получению более тонких волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, чем при применении кристаллического SiO_2 в составах 1 и 2, как это видно из рис. 6.

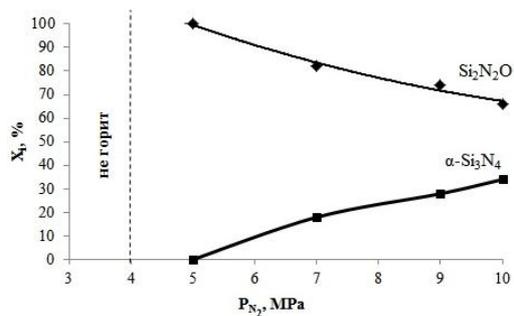


Рис.4. Зависимости фазового состава продуктов горения состава $3 Si + SiO_2 + 0,005 FC$ от начального давления азота (P_{N_2}).

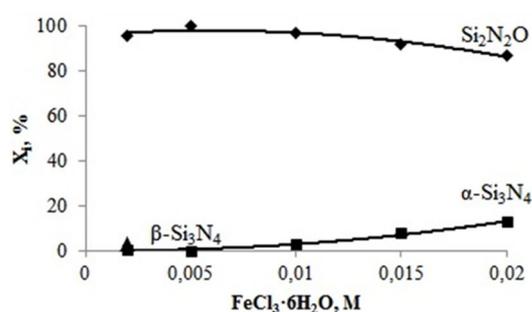


Рис.5. Зависимость выхода Si_2N_2O от содержания в шихте FC, $P_{N_2}=5MPa$.

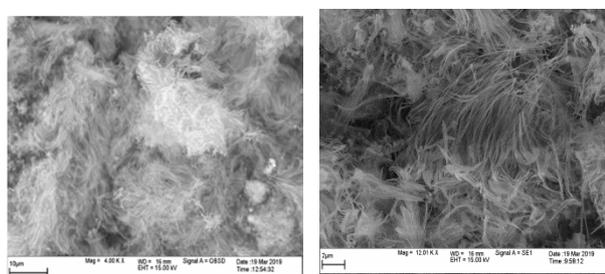


Рис.6. Микроструктура Si_2N_2O (SiO_2 –аморфный).

В результате проведенных исследований, независимо от типа использованного SiO_2 , был получен монофазный Si_2N_2O , состоящий из волокон, образованных субмикронными или наноразмерными частицами различной морфологии.

На дифрактограммах продуктов горения шихтовых смесей не обнаружено рефлексов, принадлежащих железу или его соединениям. Содержание железа в продуктах горения шихтового состава $3Si + SiO_2 + 0,01FC$ ($P_{N_2} = 10 MPa$) составило менее 0,3мас.% (данные химического анализа).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-03-00360.

Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного Центра Коллективного Пользования ИСМАН.

Литература

1. Li, X., Zhang, L., and Yin, X., *Ceramics International*, 39, (2013) 3035-3041.
[dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.082](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.082)
2. Cheng, H., Li, Y., Kroke, E., and Herkenhoff, S., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, (2013) 2181–2189.
3. Wu, S., and Li, X., *Metall and Mat Trans A*, 43, (2012) 4859-4864.
4. Radwan, M., Kashiwagi, T., and Miyamoto, Y., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, (2003) 2337–2341.
5. Studenikin, I.A. and Grachev, V.V., *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.*, 17, (2008) 237–241.