

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ α - Si_3N_4 С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ НАТРИЯ

Закоржевский В.В., Мухина Н.И., Ковалев И.Д.

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

Керамические материалы из нитрида кремния нашли широкое применение для производства конструкционной и функциональной керамики работающей в экстремальных условиях высоких температур и механических нагрузок. Во многом прочностные свойства керамики зависят от характеристик исходных порошков нитрида кремния. Одним из важных параметров влияющим на свойства керамики является размер и форма частиц. Для получения керамики методом горячего прессования используются порошки с высокой удельной поверхностью ($10\text{-}15\text{ м}^2/\text{г}$) и равноосной формой частиц. При спекании нитрида кремния, для получения заготовок Si_3N_4 методом шликерного литья предпочтительно использовать более крупные порошки с удельной поверхностью $5\text{-}7\text{ м}^2/\text{г}$. Чтобы предусмотреть усадку керамики в 3-х плоскостях при спекании также необходимо использовать порошки с равноосной формой частиц. Таким образом, форма частиц также важна, как химический и фазовый состав.

В основном, порошок нитрида кремния получают печным способом [1,2,3] и методом синтеза и разложения диимида кремния [4]. Процесс синтеза управляем и позволяет получить порошок нитрида кремния с заданным химическим и фазовым составом. Однако для получения частиц равноосной формы выполняются операции измельчения и классификации продуктов синтеза.

При получении альфа фазы нитрида кремния в режиме горения, для реализации низкотемпературного режима синтеза в состав шихты вводятся газифицирующиеся добавки, такие как NH_4Cl , NH_4F . Частицы нитрида кремния, полученные таким способом, представлены нитевидными кристаллами и имеют тонковолокнистую микроструктуру. Такая микроструктура формируется за счет реализации газофазного механизма структурообразования [5]. При получении альфа фазы нитрида кремния с использованием субмикронного порошка кремния без добавок NH_4Cl , NH_4F , так же реализуется газофазный механизм структурообразования в котором участвуют оксид и субоксид кремния. При этом образуются частицы удлиненной формы [6]. Поскольку частицы нитрида кремния удлиненной формы образуются в результате газофазных реакций, то для получения частиц равноосной формы, необходимо создать условия синтеза, которые пре-

пятствуют реализации газофазного механизма структурообразования. В настоящее время не изучено влияние пленкообразующих т.е. не газифицирующихся солевых добавок на процесс структурообразования при СВС Si_3N_4 . В работах по синтезу нитрида кремния методом СВС-аз, при котором в качестве побочного продукта образуются NaF или NaCl не описано влияние галогенидов натрия на фазовый состав и микроструктуру нитрида кремния [7]. В представленной работе показаны результаты исследований по влиянию добавок легкоплавких солей на микроструктуру и фазовый состав нитрида кремния.

Для экспериментов использовали базовый состав шихты $\text{Si}+\text{Si}_3\text{N}_4$. В качестве добавки были использованы водорастворимые, легкоплавкие соли натрия, таблица 1.

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов шихты.

Наименование	Температура плавления °С	Температура кипения °С	Средний диаметр частиц, d_{50} мкм	$S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$.	α -фаза, %масс.
Si	1420	~3300	2-2,5	5-6	
Si_3N_4	1900 возг.	-	0,5-3,0	3-4	96-98
NaF	992	1704	200		
NaCl	801	1465	200		

Синтез проводили при минимальном содержании кремния в шихте 23-28% для разных экспериментов. Содержание солей в шихте 1-3%масс. Смешивание компонентов шихты проводили в шаровой мельнице в течение 1 часа. Начальное давление азота 60 атм. Масса шихты 3,0 кг. Эксперименты проводили в промышленном СВС реакторе объемом 30л. Морфологию продуктов синтеза изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 фирмы «Carl Zeiss SMT AG Company». Фазовый состав продуктов синтеза определяли с помощью дифрактометра «Дрон 3М». Массовое содержание альфа фазы определяли по методике описанной в [8]. Температуры горения измеряли с помощью термопары ВР5-ВР20.

ВЛИЯНИЕ ФТОРИСТОГО НАТРИЯ

При изучении влияния фтористого натрия на микроструктуру полученного Si_3N_4 и параметры синтеза установлено, что при введении 1 мас.% NaF в состав шихты продукт синтеза формируется в виде конгломератов которые состоят из частиц равноосной формы размером 0,5-3мкм, рис.1. При снижении содержания кремния в шихте с 28 до 24 мас.% температура горения снизилась от 1849°С до 1713°С. Содержание мелких частиц возросло, а диапазон размеров частиц составил 0,3-3мкм., рис.2. Не смотря на уменьшение размера частиц удельная поверхность для всех образцов составила 3,4 $\text{м}^2/\text{г}$. Видимо из за консолидации частиц Si_3N_4 с помощью фтористого натрия. Содержание

альфа фазы для 28% Si снизилось с 97 % до 96 мас.%, а для 24 мас.% Si возрасла до 98 мас.%. При увеличении солевой добавки до 3 мас.%, температура горения составила 1773°C. Содержание альфа фазы в продукте синтеза значительно уменьшилось с 97 до 91 мас.%. Видимо значительное снижение альфа фазы произошло из за увеличения количества NaF в шихте. Продукт синтеза состоял из конгломератов образованных в основном равноосными частицами размером 0,5-3мкм., с преобладанием частиц размером более 1мкм. Так же присутствуют удлиненные частицы которые имеют огранку присущую бета фазе Si_3N_4 , рис.3. Удельная поверхность составила $2,6\text{м}^2/\text{г}$. РФА не показал наличия NaF в продукте синтеза. Поскольку основные пики NaF совпадают с пиками альфа фазы нитрида кремния и их нельзя выделить отдельно. Однако, поэлементный анализ проведенный методом энерго-дисперсионного рассеивания показал наличие в образцах Si_3N_4 атомов фтора и натрия в количестве 0,7-1,3 мас.%. Наличие NaF зафиксировано в точке измерения температуры, на глубине 40мм,

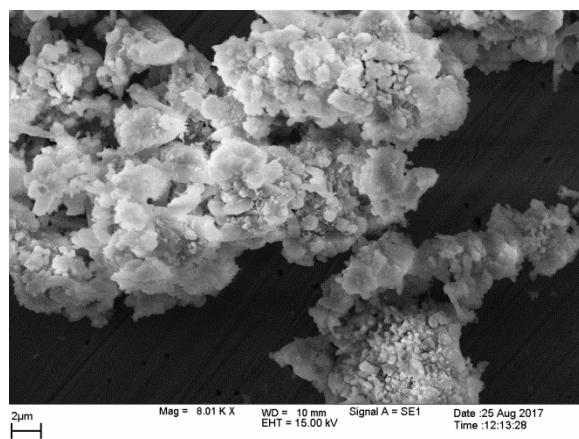


Рис.1. Микроструктура Si_3N_4 . Si-28мас.%. NaF-1мас.%. Тгор.=1849°C.

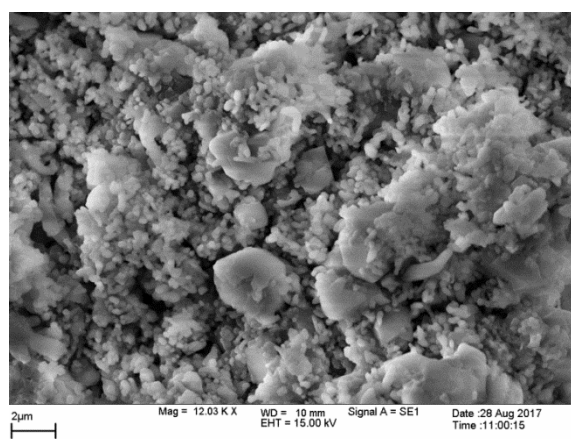


Рис.2. Микроструктура Si_3N_4 . Si-24мас.%. NaF-1мас.%. Тгор.=1713°C.

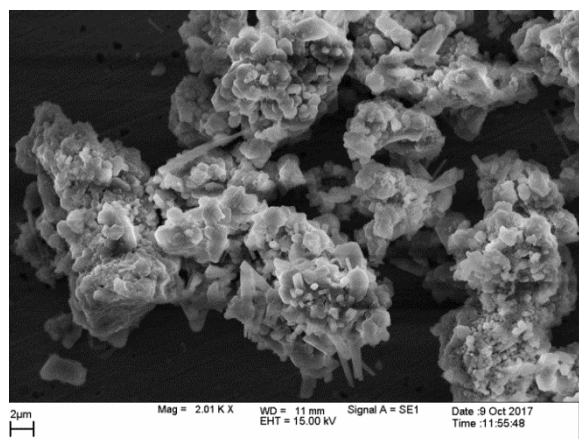


Рис.2. Микроструктура Si_3N_4 . Si-26мас.%. NaF-3мас.%. Тгор.=1773°C.

так и в приповерхностном, более холодном слое спека.

Расчет равновесного состава с участием фтористого натрия для условий синтеза показал образование Si_3N_4 , $\text{Si}_{\text{жидк}}$, $\text{Na}_{\text{газ}}$, SiF , а также Na_2SiO_3 в виде жидкости. Силикат натрия видимо образуется в виде пленки на поверхности частиц кремния при взаимодействии NaF с оксидной пленкой кремния

по реакции $\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{NaF} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SiF}$. Поскольку силикат натрия имеет более высокую температуру плавления (1089°C) и кипения чем фтористый натрий, пленка Na_2SiO_3 видимо препятствует газификации кремния и соответственно реализации газофазного механизма структурообразования. С другой стороны, жидкая фаза и наличие атомов кислорода в силикате натрия могут способствовать фазовому переходу, согласно принятой в настоящее время теории по механизму «растворения-осаждения» осуществляемого через жидкую фазу [9,10]. Т.е. силикат натрия в данном случае выполняет и роль спекающей добавки.

ВЛИЯНИЕ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ

При введении в состав шихты 1 мас.% хлористого натрия температура горения изменялась от 1677 до 1615°C для 26 и 24 мас.% Si соответственно. Микроструктура представлена частицами равноосной и удлиненной формы, рис.4. При снижении температуры горения, содержание частиц удлиненной формы возрастает, рис.5. Содержание альфа фазы возросло на 2 мас.%, по сравнению с исходной шихтой. При введении 3 мас.% NaCl в шихту, температура горения составила 1802°C для 26 мас.% Si. Содержание альфа фазы не изменилось по сравнению с исходной шихтой. Микроструктура так же представлена частицами равноосной и удлиненной формы, рис.6. Удельная поверхность Si_3N_4 при использовании хлористого натрия в количестве 1-3 мас.% и в интервале температур горения 1615 - 1802°C для всех образцов находилась в диапазоне $3,7$ - $4,2\text{ м}^2/\text{г}$. Размеры и форма частиц не изменились. РФА показал наличие NaCl во всех образцах Si_3N_4 . Установлено, что фаза NaCl присутствует только в поверхностном слое спека. Видимо, в процессе горения шихты, NaCl испаряется в центральной, более горячей, области волны горения и конденсируется в приповерхностном, более холодном слое спека.

Образование частиц нитевидных кристаллов Si_3N_4 свидетельствует о реализации газофазного механизма структурообразования. Расчет равновесного состава с участием хлористого натрия для условий синтеза, помимо нитрида кремния показал наличие $\text{Na}_{\text{газ}}$, SiCl, SiO, $\text{Si}_{\text{жидк}}$, которые, видимо, способствуют частичной реализации газофазного механизма структурообразования. Из за низкой температура кипения NaCl возможна реакция $\text{NaCl}_{\text{газ}} + \text{Si}_{\text{жидк}} = \text{SiCl} + \text{Na}_{\text{газ}}$ которая обеспечивает синтез Si_3N_4 по реакции $\text{SiCl} + \text{Na}_{\text{газ}} + \text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{NaCl}$ в газовой фазе с образованием частиц игольчатой формы. При этом NaCl конденсируется в приповерхностном слое спека. Следует обратить внимание, что при использовании 3мас.% добавки NaCl содержание альфа фазы не

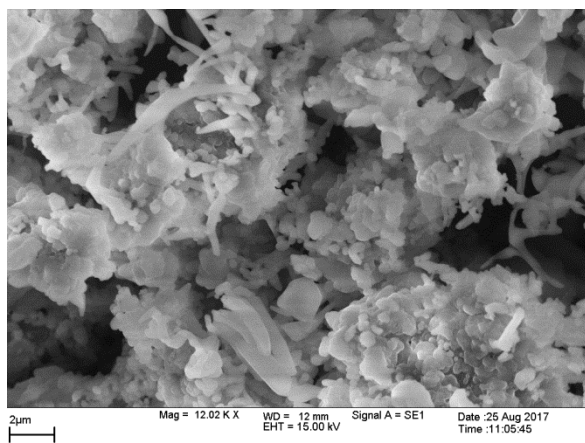


Рис.4. Микроструктура Si_3N_4 . Si-26мас.%. NaCl-1мас.%. Тгор.=1677°C.

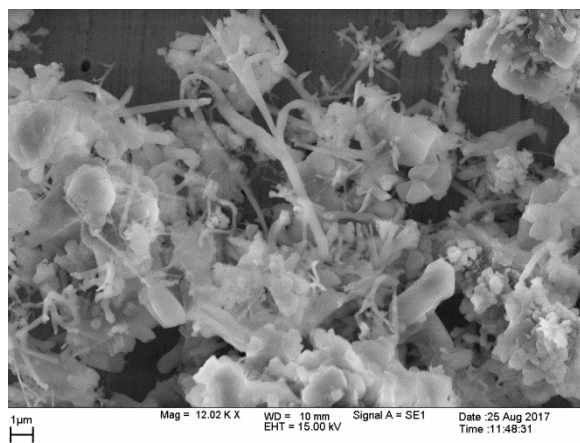


Рис.5. Микроструктура Si_3N_4 . Si-24мас.%. NaCl-1мас.%. Тгор.=1615°C.

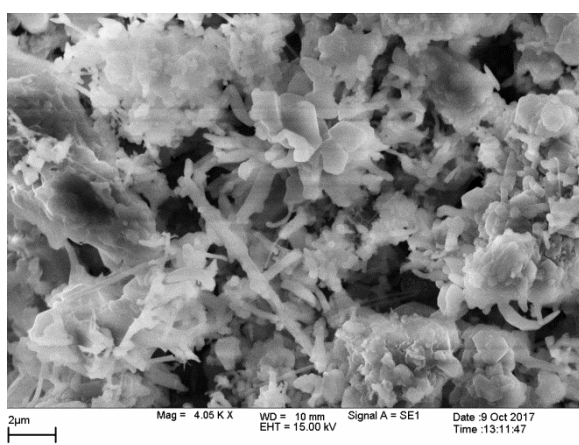


Рис.6. Микроструктура Si_3N_4 . Si-26мас.%. NaCl-3мас.%. Тгор.=1785°C.

уменьшается при $T_{гор.}=1802^\circ\text{C}$, по сравнению с NaF. Это можно объяснить тем, что при использовании NaCl в волне горения образуется летучий субоксид кремния (SiO), который испаряется из зоны реакции, тем самым не участвуя в фазовом переходе, в отличие от NaF, который образует жидкую фазу силиката натрия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы нитрида кремния, полученные с участием фтористого натрия были измельчены керамическими шарами в воде в течение 1 часа для разрушения конгломератов и удаления фтористого натрия. Нитрид кремния отделили от раствора NaF с помощью вакуум фильтра и промыли дистиллированной водой. После сушки нитрид кремния дезагломерировали на струйной мельнице. Конечный продукт представляет собой порошок с равноосной формой частиц, полидисперсным распределением. Средний диаметр частиц, d_{50} , составил 1,2-1,5мкм., удельная поверхность 5-6м²/г.

ВЫВОДЫ

При использовании добавки NaF формировались частицы Si_3N_4 равноосной формы. Установлено, что Увеличение содержания NaF в шихте приводит к снижению альфа фазы. Размер частиц уменьшается при снижении температуры синтеза. Увеличение доли NaF от 1 до 3%масс. не влияет на размер частиц. Размер синтезированных частиц Si_3N_4 соизмерим с размером частиц исходного порошка кремния. Образование частиц равноосной формы, видимо, связано с низкой температурой плавления и высокой

температурой кипения NaF и Na₂SiO₃. Можно предположить, что пленка NaF и Na₂SiO₃ на поверхности капли кремния препятствует его испарению, а процесс азотирования в этом случае протекает в диффузионном режиме в объеме капли жидкого кремния.

При использовании добавки NaCl формировались частицы Si₃N₄ равноосной и игольчатой формы. Образованию игольчатых частиц видимо способствует низкая температура кипения NaCl и возможно реакция $\text{NaCl}_{\text{пар}} + \text{Si}_{\text{ж}} = \text{SiCl}_{\text{газ}} + \text{Na}_{\text{пар}}$ которая стимулирует реализацию газофазного механизма структурообразования. Удельная поверхность нитрида кремния полученного с использованием добавки NaCl больше чем с NaF. Возможно это объясняется образованием частиц игольчатой формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Atkinson, A.J. Moulson, E.W. Roberts. Nitridation of High Purity Silicon // J. Am. Ceram. Soc. 1976. V.59. №3. P. 285-289.
2. Zhang S.C., Cannon W.R. Preparation of Silicon Nitride from Silica // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V.67. №10. P. 691-695.
3. Ekelund M., Forslund B., Zheng J. Control of Particle Size in Si₃N₄ Powders Prepared by High-Pressure Carbothermal Nitridation // J. Mater. Sci. 1996. V.21. № 21. P. 5749 .
4. Yamada T. Preparation and Evaluation of Sinterable Silicon Nitride Powder by Imide Decomposition Method // Am. Ceram. Soc. Bull. 1993.V.72 . № 5. P. 99-106.
5. Zakorzhevsky V.V., Borovinskaya I.P. Some Regularities of α-Si₃N₄ Synthesis in a Commercial SHS Reactor. // Int. J. SHS. 2000. V.9. № 2. P. 171-191.
6. Загоржевский В. В., Боровинская И. П. Синтез нитрида кремния в режиме горения с использованием ультрадисперсных порошков кремния. // Порошковая металлургия. 2009. № 7/8. P. 3-9.
7. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. // М. Машиностроение-1. 2007. 526 с.
8. Per-Olov Käll. Quantitative Phase Analysis of Si₃N₄ – based Materials // Chemica Scripta. 1988. V. 28. P. 439-446.
9. Messier D.R. Riley F.L Brook R.J. The α/β Silicon Nitride Phase Transformation. J. Mater. Sci. V.13. P.1199-1205. 1978.
10. H. Suematsu, T.E. Mitchel, O. Fukunaga, and all., The α→β Transformation in Silicon Nitride Single Crystals. J. Am. Ceram. Soc., V.80. №3. P.615-620. 1997.