

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

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 Si_3N_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, CO_2 , H_2O и твердых Fe_3O_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 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).

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 SiC , Si_3N_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: FeSi и FeSi_2 .

Определена оптимальная область параметров синтеза продукта, содержащего максимальные количества $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (75 %) или 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 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).

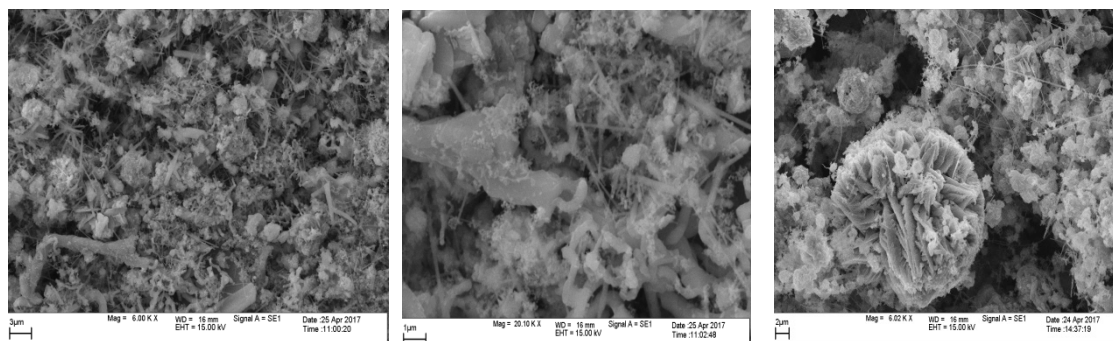
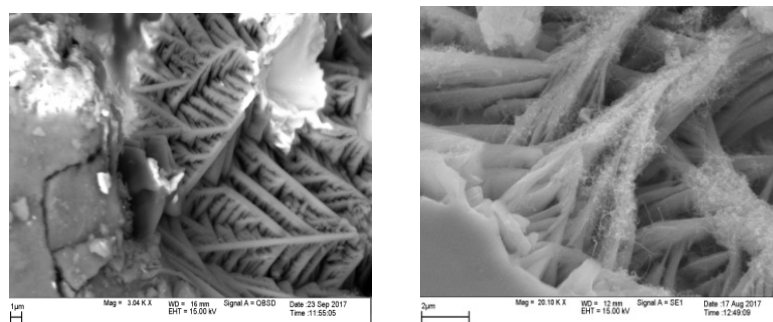


Рисунок 1. Структура продукта горения, содержащего 61 % SiC, 30 % Si₂N₂O, 4 % β-Si₃N₄ и 5 % α-Si₃N₄, при различных увеличениях.

Показано, что кристаллы Si₂N₂O могут расти с поверхности жидкой фазы Fe–Si–C, т.е. жидкая фаза находится в корне растущих кристаллов (рис. 2). Кристаллы Si₂N₂O представляют собой сложные многоуровневые образования, состоящие из наноразмерных кристаллов.



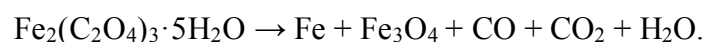
а

б

Рисунок 2. а) – кристаллы Si₂N₂O, растущие с поверхности расплава Fe–Si–C, б) – кристаллы Si₂N₂O при большем увеличении.

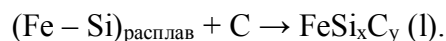
Предложен возможный механизм образования Si₂N₂O в присутствии Fe₂(C₂O₄)₃·5H₂O:

1. Разложение Fe₂(C₂O₄)₃·5H₂O:



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

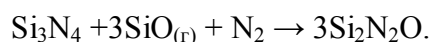
3. Растворение сажи в железокремниевом расплаве с образованием промежуточного соединения переменного состава:



4. Образование Si_3N_4 по механизму ПЖК:



5. Образование $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ за счет взаимодействия Si_3N_4 с компонентами газовой фазы:



Показано, что введение в состав шихты добавок 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.