

## СВС 2D – НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O

Т.В. Барина<sup>1</sup>, В.Ю. Барин<sup>1</sup>, И.Д. Ковалев<sup>1</sup>, В.Н. Семенова<sup>1</sup>, Т.Г. Акопджанян<sup>1</sup>, Н.И. Мухина<sup>1</sup>

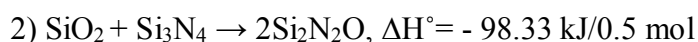
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), ул. Академика Осипьяна, д.8, г.Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

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

Оксинитрид кремния является многообещающим исходным соединением, способным заменить Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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 Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O-керамики необходимо использовать порошки, не содержащие примесей в виде свободного Si, SiO<sub>2</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Получить методом СВС монофазный Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O не удалось, несмотря на разбавление смеси Si+SiO<sub>2</sub> конечным продуктом горения Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O и снижение T<sub>г</sub> до 1800 К [4] или использование порошка Si с узким распределением частиц (от 1 до 5 мкм) и разбавление смеси Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [5]. Конечный продукт горения содержал в небольших количествах Si и α- и β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [5] или β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [4].

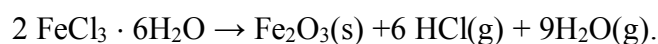
Синтез Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O при использовании в качестве исходных компонентов Si и SiO<sub>2</sub> протекает в две стадии [4]:



На первой стадии синтеза образуется β-модификация Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [4]. При взаимодействии SiO<sub>2</sub> и β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> образуются агломераты кристаллов Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O с размерами 5 мкм и более.

Целью данной работы было получение в режиме СВС монофазного порошка Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O в виде ультрадисперсных или нанодисперсных частиц.

Для выполнения поставленной цели в состав шихты Si+SiO<sub>2</sub> вводили добавки FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O. При высоких температурах синтеза FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O подвергается термическому разложению с образованием конечных продуктов по следующей схеме:



Образование активных продуктов распада - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 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 SiO<sub>2</sub>; порошок аморфного SiO<sub>2</sub>; кристаллогидрат хлорного железа FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (далее по тексту FC). Мольное соотношение Si и SiO<sub>2</sub> 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<sub>г</sub>) 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<sub>α</sub> 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 + SiO<sub>2</sub> + 0,005 - 0,01 FC, P<sub>N<sub>2</sub></sub>= 4 - 10 МПа.

T<sub>г</sub> для шихтового состава 3Si + SiO<sub>2(кр)</sub> + 0,005 FC при P<sub>N<sub>2</sub></sub>=10 МПа составила 2120 ± 50 К.

На рис.1 представлены данные РФА для продуктов горения смесей 3Si+SiO<sub>2(кр)</sub>+0,005M FC (P<sub>N<sub>2</sub></sub>=5 МПа) (состав 1) и 3 Si+SiO<sub>2(кр)</sub>+0,01 FC (P<sub>N<sub>2</sub></sub>=10 МПа) (состав 2) – в обоих экспериментах получен монофазный Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O.

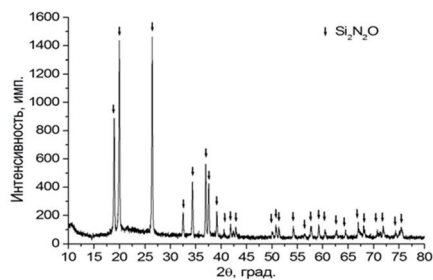


Рис.1. Данные РФА.

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).

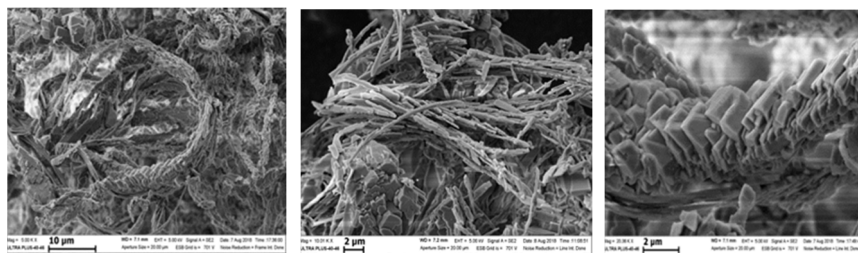


Рис.2. Микроструктура и типы волокон  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  состава 1.

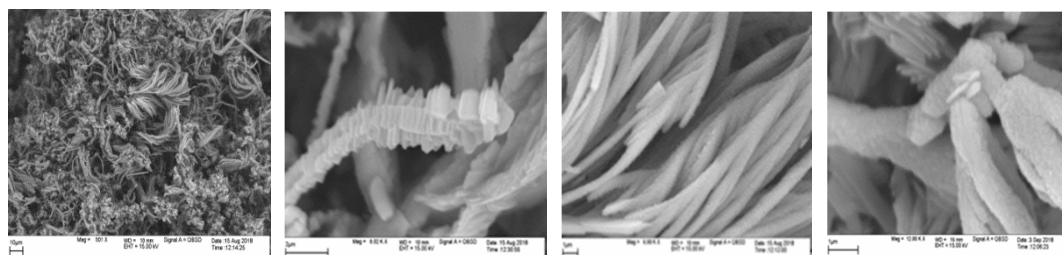


Рис.3. Микроструктура и типы волокон  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  состава 2.

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

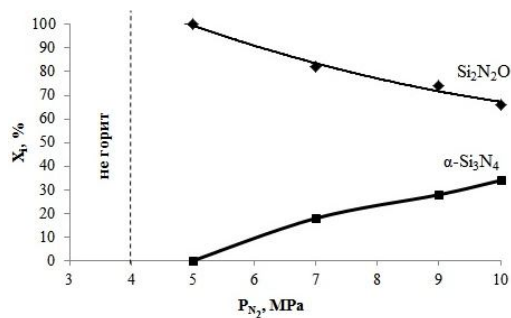


Рис.4. Зависимости фазового состава продуктов горения состава  $3Si + SiO_2 + 0,005 FC$  от начального давления азота ( $P_{N_2}$ ).

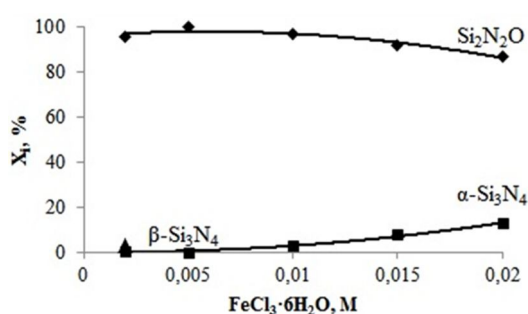


Рис.5. Зависимость выхода  $Si_2N_2O$  от содержания в шихте FC,  $P_{N_2}=5MPa$ .

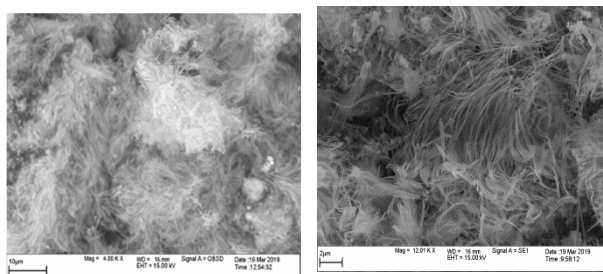


Рис.6. Микроструктура  $Si_2N_2O$  ( $SiO_2$  –аморфный).

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.