

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05+536.46

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ПОРОШКОВОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ КОМПОЗИЦИИ Si_3N_4 – SiC ПРИ ГОРЕНИИ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ Si – C – NaN_3 – NH_4F

© 2022 г. А. П. Амосов^а, *, Г. С. Белова^а, Ю. В. Титова^а, Д. А. Майдан^а

^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: egundor@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.08.2021 г.

После доработки 26.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Исследована возможность синтеза высокодисперсной порошковой нитридно-карбидной композиции Si_3N_4 – SiC при сжигании смеси азида натрия (NaN_3) с элементарными порошками кремния (Si) и сажи (C) и активирующей добавкой фторида аммония (NH_4F) в атмосфере азота. Определены параметры горения, химический и фазовый состав, морфология и размеры частиц синтезированных продуктов. Показано, что после водной промывки порошкообразный продукт горения состоит из нитрида кремния двух модификаций (α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4) с преимущественным содержанием α - Si_3N_4 , карбида кремния (β - SiC) в количестве от 1.6 до 41.8% и незначительного количества свободного кремния (Si). В большинстве случаев полученная нитридно-карбидная композиция Si_3N_4 – SiC представляет собой смесь субмикронных (0.1–0.5 мкм) волокон и равноосных частиц, перспективную для спекания при меньших температурах соответствующих конструкционных композиционных керамических материалов с повышенными механическими свойствами.

Ключевые слова: азид натрия, фторид аммония, горение, Si_3N_4 – SiC

DOI: 10.31857/S0044457X22020027

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид кремния Si_3N_4 и карбид кремния SiC являются тугоплавкими соединениями, используемыми для изготовления соответствующих неоксидных керамических материалов как конструкционного (благодаря высоким температурам плавления, твердости, износостойкости, жаропрочности, химической стабильности), так и функционального назначения (благодаря электрическим и каталитическим свойствам) [1–5]. Диэлектрик Si_3N_4 применяется в качестве изолятора в микроэлектронике, а также запоминающей среды в приборах флеш-памяти, а полупроводник SiC – в мощных высокотемпературных транзисторных устройствах и светодиодах, а также в электрических нагревателях. Карбид кремния применяется в качестве катализатора при окислении углеводородов, а нитрид кремния – в качестве носителя катализаторов. Однако эти керамические материалы заметно различаются по некоторым характеристикам. (Конкретные значения характеристик сильно зависят от методов получения керамик, используем усредненные значения характеристик, определенные в основном при комнатной температуре.) Например, керамика Si_3N_4 не такая хрупкая, как SiC , она демон-

стрирует высокую вязкость разрушения (в среднем $5.3 \text{ МПа м}^{1/2}$) и хорошую прочность при изгибе (на уровне 750 МПа), но характеризуется низкой стойкостью к окислению при высоких температурах (увеличение массы 1.2 мг/см^3 при 1573 К за 100 ч) [1, 4]. Керамика SiC , напротив, демонстрирует высокую стойкость к износу, ползучести и окислению при высоких температурах (увеличение массы 0.02 мг/см^3 в тех же условиях), но низкие значения прочности при изгибе (450 МПа) и вязкости разрушения ($2.8 \text{ МПа м}^{1/2}$). Карбид кремния является важнейшей составной частью (20–65 об. %) ультравысокотемпературных керамических материалов для достижения их максимальной окислительной стойкости [6–9]. Результаты большого числа исследований показывают, что объединение нитрида и карбида кремния в композиционном материале Si_3N_4 – SiC позволяет использовать достоинства каждой из этих однофазных керамик и получать композиционную керамику со значительно улучшенными свойствами, в первую очередь для высокотемпературного применения [4, 5, 10–15]. Введение всего 5 об. % SiC в матрицу Si_3N_4 позволяет получить при искровом плазменном спекании композит с повышенной вязкостью разрушения $6.5 \text{ МПа м}^{1/2}$ [15]. Изготовлен-

ный горячим изостатическим прессованием композит Si_3N_4 –20 об. % SiC имеет вязкость разрушения $9.5 \text{ МПа м}^{1/2}$ при температуре 1673 К по сравнению с $5.3 \text{ МПа м}^{1/2}$ у однофазной керамики Si_3N_4 и рассматривается в качестве перспективного материала для газотурбинных двигателей [13]. Этот вывод подтверждается и результатами более поздних исследований, согласно которым горячепрессованные нанокompозиты Si_3N_4 –(20–30 об. %) SiC имеют прочность при изгибе до 1500 МПа вместо 850 МПа для обычной керамики Si_3N_4 и сохраняют высокую прочность до 1673 К вместо 1473 К для керамики Si_3N_4 [5]. Увеличение содержания SiC до 40 мас. % в горячепрессованном композите Si_3N_4 –SiC приводит к увеличению вязкости разрушения до уровня 10.5 – $12.5 \text{ МПа м}^{1/2}$ [10]. Композиционная керамика Si_3N_4 –SiC имеет большой потенциал для своего дальнейшего развития и применения за счет совершенствования состава, структуры и свойств, разработки новых методов получения и снижения стоимости производства [16, 17].

Известно, что чем больше содержание модификации α - Si_3N_4 в исходном порошке нитрида кремния, тем выше прочностные свойства керамики Si_3N_4 благодаря $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 переходу при спекании материалов, однако не при всех методах получения порошка нитрида кремния удается достичь большого содержания его α -модификации [1]. Весьма существенно могут изменяться все свойства композиционной керамики, в том числе и механические, при повышении дисперсности компонентов композита, при переходе от частиц микронных размеров к высокодисперсным субмикронным (0.1 – 1 мкм) и наноразмерным ($<0.1 \text{ мкм} = 100 \text{ нм}$), поэтому в настоящее время особое внимание уделяется разработке наноструктурных керамических композитов [5, 12, 16, 17]. Большинство керамических композитов получают методом порошковой технологии, включающей механическое смешивание и измельчение полученных заранее керамических порошков компонентов с последующим компактированием различными методами, например, горячим прессованием. Однако высокодисперсные порошки, особенно нанопорошки, склонны к образованию агломератов при их получении, что препятствует однородному смешиванию порошков различных компонентов и вынуждает заниматься решением задачи дезагломерации нанопорошков [18]. Поэтому в случае высокодисперсных порошков предпочтительны не механические методы смешивания, а химические методы прямого синтеза керамических порошков из смеси исходных реагентов [5, 16]. Субмикронные и нанопорошковые композиции Si_3N_4 –SiC можно синтезировать разными химическими методами, включая покрытие частиц Si_3N_4 высокодисперсным углеро-

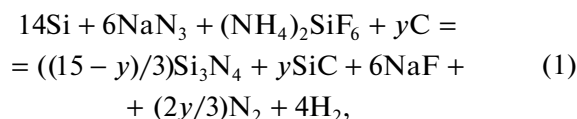
дом в результате пиролиза метана [19], пиролиз органического кремнийсодержащего прекурсора [20], карботермическое восстановление диоксида кремния в присутствии газообразного азота [21], газофазные реакции [22], плазмохимический синтез [23]. Перечисленные химические методы характеризуются большим энергопотреблением из-за необходимости нагрева до высоких температур и использования длительных выдержек, применения дорогостоящего оборудования. Несомненный интерес для получения композиции Si_3N_4 –SiC представляет применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), известного также как синтез горения (combustion synthesis), который характеризуется малым энергопотреблением, технологичностью, возможностью получать различные керамические порошки, в том числе нанопорошки, из недорогих исходных компонентов [24–26].

Цель настоящей работы – изучение возможности применения метода СВС с использованием азид натрия NaN_3 в качестве азотирующего реагента и активирующей добавки галоидной соли NH_4F для получения высокодисперсной композиции порошков Si_3N_4 –SiC с различным соотношением фаз.

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

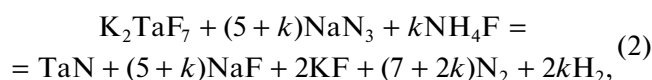
Первые исследования по применению горения для синтеза порошковых композиций Si_3N_4 –SiC основаны на сжигании смесей порошков кремния и технического углерода (сажи) в газообразном азоте при давлении от 1 до 10 МПа [27–29]. Использование газообразного азота в качестве азотирующего реагента приводило сначала к синтезу нитрида кремния с большим тепловыделением, сопровождаемым частичным разложением Si_3N_4 и последующим синтезом карбида кремния. Смесь порошков Si + C сжигали как в чистом виде, так и с применением порошковых добавок Si_3N_4 или фторопласта $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, что позволяло получить композиции Si_3N_4 –SiC с различным соотношением нитрида и карбида кремния микронного размера с малой долей α - Si_3N_4 , иногда с небольшими примесями непрореагировавшего кремния.

Заметно увеличить долю α - Si_3N_4 и уменьшить размер частиц композиции Si_3N_4 –SiC позволило применение метода азидного СВС, основанного на использовании порошка азид натрия NaN_3 (вместо газообразного азота) в качестве азотирующего реагента и активирующих добавок газифицирующихся галоидных солей [24, 30–33]. Реакция получения Si_3N_4 –SiC выглядит следующим образом:



где содержание технического углерода составляло 5 или 15 молей [32]. Температура горения реагентов системы (1) достигала 1850°C при $y = 5$ и 1650°C при $y = 15$. В случае $y = 5$ остывший продукт горения состоял из $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, NaF и Si, а в случае $y = 15$ в состав продуктов горения входили $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiC, NaF и Si. Рентгенофазовый анализ показал, что при $y = 5$ содержание $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ преобладает над содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, карбид кремния не обнаружен. При $y = 15$, наоборот, присутствует карбид кремния, а $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ не обнаружен. В промытом продукте горения оставалось заметное количество непрореагировавшего кремния. Карбид кремния представляет собой равноосные частицы со средним размером $d_{0.5} = 100$ нм, нитрид кремния – волокна диаметром 100–200 нм.

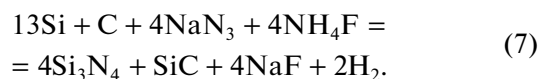
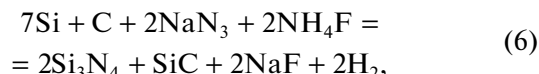
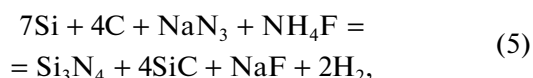
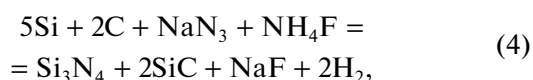
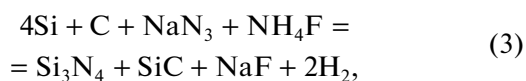
Применение другой добавки (галоидной соли NH_4F) в значительно большем количестве приводит к получению методом азидного СВС наночастиц кубического нитрида тантала по реакции:



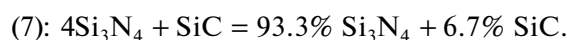
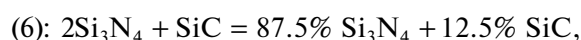
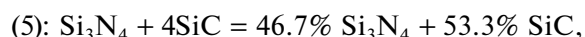
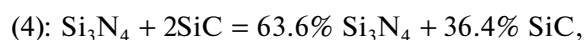
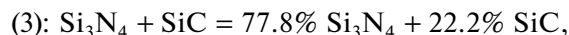
где целые числа k от 0 до 5 – число молей галоидной соли NH_4F [34, 35]. При содержании 4 и 5 молей NH_4F и давлении азота 2 МПа в режиме горения с температурами от 850 до 950°C синтезирован чистый кубический TaN с $d = 5\text{--}10$ нм. Роль галоидной соли NH_4F объяснена уменьшением температуры горения и образованием активных газообразных продуктов разложения. На основе эффективного использования активирующей добавки NH_4F сделано заключение, что развитый подход может быть основой простого и экономного метода для промышленного производства нанопорошка кубического нитрида тантала [34].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза целевых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ с молярным соотношением фаз от 1 : 4 до 4 : 1 использовали следующие уравнения химических реакций:



В данных уравнениях состав продуктов реакций выражен в молях, при переходе к мас. % получаются следующие соотношения для теоретического состава целевых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ при условии удаления водорастворимой побочной соли NaF из продуктов реакций:



Для экспериментального исследования в качестве исходного сырья использовали (здесь и далее указаны мас. %) порошок кремния марки “Кр0” (содержание основного вещества $\geq 98.8\%$, $d_{0.5} = 5$ мкм), порошок фторида аммония классификации “ч.” ($\geq 99.1\%$, 20 мкм), порошок азидата натрия классификации “ч.” ($\geq 98.71\%$, 100 мкм), технический углерод марки “П701” ($\geq 88.0\%$, 70 нм в виде агломератов до 1 мкм). Смесь высушенных исходных порошков, взятых в заданном соотношении, перемешивали вручную в фарфоровой ступке в течение 5–10 мин до визуального равномерного распределения компонентов. Подготовленную смесь порошков (шихту) засыпали в кальковый стаканчик диаметром 30 мм и высотой 45 мм, помещали в фильтрующую сборку из углеткани и вставляли две вольфрам-рениевые термпары. Насыпная относительная плотность порошковых смесей составляла в среднем 40% от максимально возможной плотности беспористых смесей заданных составов. Собранную конструкцию устанавливали на предметную полочку лабораторного реактора СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4.5 л [26]. В реакторе создавалось давление газообразного азота 4 МПа и электрической вольфрамовой спиралью нагревания инициировалось горение.

После синтеза образец извлекали из реактора и разрушали вручную до сыпучего порошкообразного состояния в фарфоровой ступке. Затем порошкообразный продукт горения промывали дистиллированной водой от остатка побочного продукта – фторида натрия до кислотно-щелочного баланса промывной воды pH 8.

Исследовали элементный и фазовый состав, микроструктуру и размер частиц продуктов горения. Фазовый состав синтезированных продуктов определяли на порошковом рентгеновском ди-

Таблица 1. Параметры горения шихтовых композиций для синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$

Состав шихтовых композиций в соответствии с реакциями (3)–(7)	t_r , °C	U_r , см/с	p_m , МПа	$m_{\text{шихты}}$, г	M_T , г	$M_{\text{пр}}$, г
$4\text{Si} + \text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$	1955	0.80	4.69	23.21	22.80	21.87
$5\text{Si} + 2\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$	1910	0.79	4.58	23.98	23.63	22.96
$7\text{Si} + 4\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$	1902	0.76	4.53	25.08	24.79	23.18
$7\text{Si} + \text{C} + 2\text{NaN}_3 + 2\text{NH}_4\text{F}$	2098	0.83	4.81	22.73	22.29	21.34
$13\text{Si} + \text{C} + 4\text{NaN}_3 + 4\text{NH}_4\text{F}$	2225	0.85	5.03	22.46	22.01	20.13

Таблица 2. Состав продуктов горения шихтовых композиций, мас. %

Шихтовые композиции в соответствии с реакциями (3)–(7)	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-SiC}$	$\text{Si}_{\text{св}}$
$4\text{Si} + \text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (3)	70.2	19.4	89.6	9.7	0.7
$5\text{Si} + 2\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (4)	50.9	19.5	70.4	23.9	5.7
$7\text{Si} + 4\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (5)	38.2	17.6	55.8	41.8	2.4
$7\text{Si} + \text{C} + 2\text{NaN}_3 + 2\text{NH}_4\text{F}$ (6)	68.4	27.4	95.8	3.6	0.6
$13\text{Si} + \text{C} + 4\text{NaN}_3 + 4\text{NH}_4\text{F}$ (7)	69.3	28.1	97.4	1.6	1.0

фрактometре ARL E'тrA-138, оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом максимальной мощностью 2200 Вт. Сканирование проводили в диапазоне углов 2θ 20°–80° со скоростью 2 град/мин. Расшифровку дифрактограмм и количественную оценку фазового состава выполняли методом Ритвельда в программе PDXL 1.8 с использованием баз кристаллографических данных PDF-2009 и COD-2019. Исследование морфологии и размера частиц синтезированных композиций проводили по изображениям микроструктуры продуктов горения на растровом электронном микроскопе JSM-6390A фирмы Jeol.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты экспериментального определения параметров горения: максимальной температуры t_r , скорости U_r , максимального давления p_m , теоретического (M_T) и практического ($M_{\text{пр}}$) выхода конденсированных продуктов горения шихтовых композиций для синтеза керамических нитридно-карбидных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ представлены в табл. 1.

Из анализа приведенных в табл. 1 данных следует, что увеличение количества кремния в шихте при одинаковом количестве углерода, т.е. увеличение доли нитрида кремния в продукте, приводит к увеличению температуры и скорости горения, а увеличение доли карбида кремния в продукте при увеличении количества углерода в

шихте приводит к снижению температуры и скорости горения. Видно, что практический выход продукта достаточно близок к теоретическому, разница составляет от 2.8 до 8.5%, и она тем больше, чем больше содержание соли NH_4F в шихте.

На рис. 1 и в табл. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы и результаты количественного рентгенофазового анализа состава продуктов горения исходных смесей порошков (шихт) согласно реакциям (3)–(7) после водной промывки и удаления NaF .

Промытые продукты горения всех исследованных шихтовых композиций состоят из четырех фаз: нитрида кремния двух модификаций ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), карбида кремния ($\beta\text{-SiC}$), а также примеси свободного кремния ($\text{Si}_{\text{св}}$). Отметим, что наличие небольших примесей непрореагировавшего кремния характерно и для других случаев применения процесса горения для получения композиции порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ [27–29]. Другие отличия экспериментально определенного состава продуктов горения от рассчитанного теоретического состава (3)–(7) обсуждаются ниже вместе с микроструктурой продуктов горения.

Экспериментальный состав продуктов горения реакции (3) (89.6% Si_3N_4 + 9.7% SiC + 0.7% $\text{Si}_{\text{св}}$) отличается от теоретического состава (3) (77.8% Si_3N_4 + 22.2% SiC) значительно большим содержанием нитрида кремния, почти в два раза меньшим содержанием карбида кремния и нали-

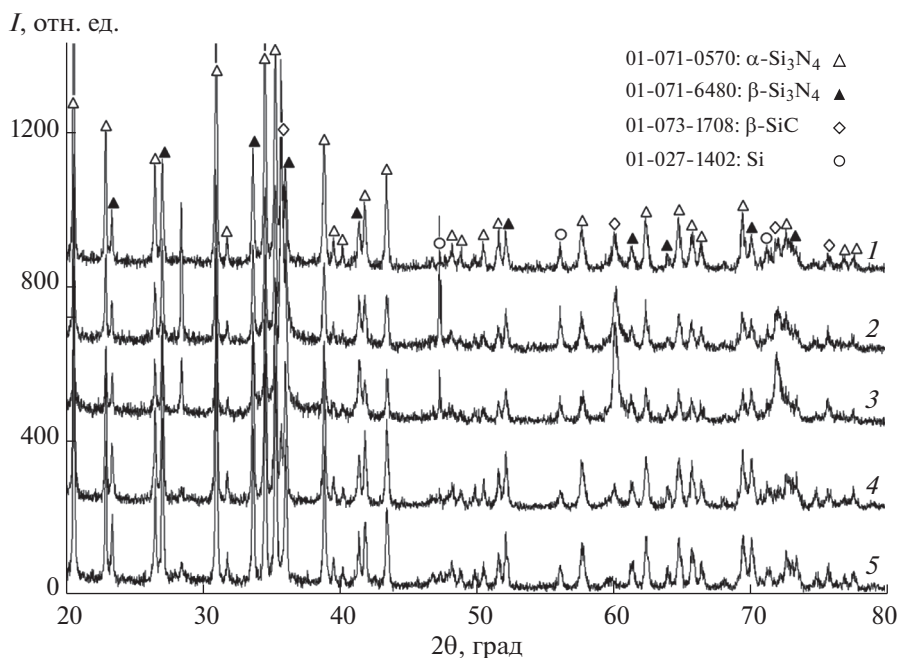


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы продуктов горения шихтовых композиций в соответствии с реакциями (3)–(7): 1 – $4\text{Si} + \text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (3); 2 – $5\text{Si} + 2\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (4); 3 – $7\text{Si} + 4\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ (5); 4 – $7\text{Si} + \text{C} + 2\text{NaN}_3 + 2\text{NH}_4\text{F}$ (6); 5 – $13\text{Si} + \text{C} + 4\text{NaN}_3 + 4\text{NH}_4\text{F}$ (7).

чием небольшой примеси $\text{Si}_{\text{св}}$. При этом нитрид кремния состоит в основном из модификации $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, содержание которой в четыре раза превышает содержание $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. На показанной на рис. 2 микроструктуре продуктов горения видны типичные для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ волокна диаметром 150–500 нм и длиной до 5 мкм, а также частицы равноосной формы карбида кремния, находящиеся в виде как отдельных частиц, так и агломератов.

Таким образом, при горении смеси исходных порошков реакции (3) удастся получить композицию субмикронных порошков, близкую к составу Si_3N_4 –10% SiC , с преимущественным содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и небольшим содержанием примеси свободного кремния (0.7%).

В случае реакции (4) при увеличении в шихте содержания кремния от 4 до 5 молей и углерода от 1 до 2 молей по сравнению с шихтой реакции (3) в продуктах горения шихты реакции (4) (табл. 2) наблюдается уменьшенное содержание α -модификации нитрида кремния при увеличенном содержании фаз карбида кремния и свободного кремния: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 50.9%, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 19.5%, SiC – 23.9%, $\text{Si}_{\text{св}}$ – 5.7%. Здесь содержание волокон $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ должно составлять ~50% от объема смеси порошков, но на рис. 2 видно значительно меньшее содержание единичных волокон диаметром 100–250 нм при преимущественном содержании частиц равноосной формы размером 100–500 нм в виде отдельных частиц и агломератов, что сви-

детельствует об образовании значительной части $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (наряду с $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si}_{\text{св}}$) в виде частиц равноосной формы при повышенном содержании углерода в шихте. (Заключение о влиянии именно повышенного содержания углерода, а не кремния объясняется тем, что содержание кремния в шихте реакции (4) увеличилось всего на 25% по сравнению с шихтой реакции (3), а содержание углерода – на 100%, а также тем, что при том же содержании углерода (1 моль), но повышенном содержании кремния (7 молей) в шихте реакции (6) и 13 молей в шихте реакции (7) $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ образуется преимущественно в виде волокон.)

В целом состав синтезированной ультрадисперсной порошковой композиции 70.4% Si_3N_4 + 23.9% SiC + 5.7% $\text{Si}_{\text{св}}$ отличается от теоретического состава (4) 63.6% Si_3N_4 + 36.4% SiC меньшей разницей в содержании нитрида и карбида кремния, но значительно большим содержанием примеси $\text{Si}_{\text{св}}$, чем в случае реакции (3).

Представленные в табл. 2 результаты РФА продуктов горения шихты реакции (5) $7\text{Si} + 4\text{C} + \text{NaN}_3 + \text{NH}_4\text{F}$ показывают, что при увеличении содержания углерода в четыре раза и кремния в два раза по сравнению с шихтой реакции (3) продукты горения шихты (5) содержат значительно меньше нитрида кремния и больше карбида кремния: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 38.2%, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – 17.6%, SiC – 41.8%, $\text{Si}_{\text{св}}$ – 2.4%. Такой состав композиции отличается от теоретического состава (5) 46.7%

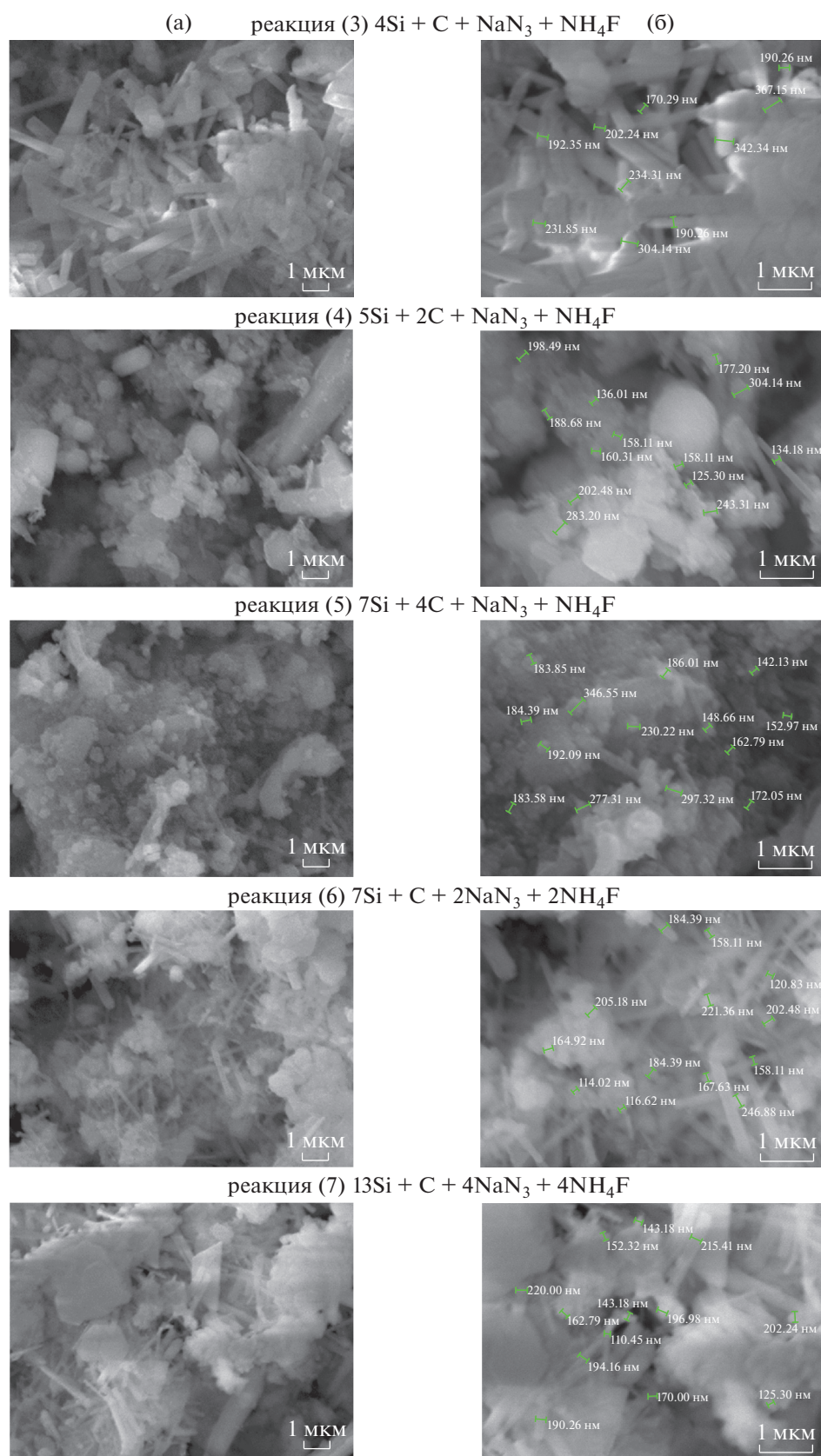


Рис. 2. Микроструктура продуктов горения шихты реакций (3)–(7) при увеличении $\times 10000$ (а) и $\times 20000$ (б).

$\text{Si}_3\text{N}_4 + 53.3\% \text{ SiC}$ также по $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и SiC при сохранении содержания $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Из сравнения микроструктур видно, что продукты горения также состоят преимущественно из частиц равноосной формы, но сильно отличаются по размеру. В случае реакции (5) с большим содержанием кремния и углерода в шихте они представляют собой смесь нитрида и карбида кремния в виде субмикронных частиц размером 150–500 нм и намного более крупных частиц размером до 2 мкм.

Из табл. 2 следует, что в результате горения шихты реакции (6), содержащей в два раза больше кремния по сравнению с шихтой реакции (3) при том же содержании углерода, образуется примерно столько же $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и почти на 20% больше $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, почти в три раза меньше карбида кремния и практически столько же примеси свободного кремния: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 68.4\%$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 27.4\%$, SiC – 3.6%, $\text{Si}_{\text{св}} - 0.6\%$. Состав синтезированной композиции отличается от теоретического состава (6) 87.5% $\text{Si}_3\text{N}_4 + 12.5\% \text{ SiC}$ заметно большим содержанием нитрида кремния и значительно меньшим (почти в четыре раза) содержанием карбида кремния. Согласно рис. 2, образуются преимущественно характерные для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ волокна диаметром 100–250 нм при длине до 3 мкм и равноосные частицы размером 100–500 нм в виде отдельных частиц и агломератов.

В случае шихты реакции (7) с намного большим содержанием кремния, азид натрия и фторида аммония по сравнению с шихтой (3) при том же содержании углерода получен следующий состав синтезированной композиции (табл. 2): $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 69.3\%$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 28.1\%$, SiC – 1.6%, $\text{Si}_{\text{св}} - 1.0\%$, отличающийся от состава композиции по реакции (6) только еще меньшим содержанием карбида кремния, которое в четыре раза меньше теоретического (7): 93.3% $\text{Si}_3\text{N}_4 + 6.7\% \text{ SiC}$. Согласно рис. 2, как и в предыдущем случае, продукты горения представляют собой преимущественно волокна диаметром 100–250 нм при длине до 3 мкм и равноосные частицы размером 100–500 нм в виде отдельных частиц и агломератов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При реализации процесса азидного СВС для получения высокодисперсной композиции порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ экспериментальный состав композиции заметно отличается от расчетного теоретического состава прежде всего по значительно меньшему содержанию карбида кремния. На рис. 3 показана зависимость найденного в эксперименте содержания карбида кремния SiC_3 от теоретического содержания SiC_T , построенная по результатам табл. 2 и уравнений (3)–(7).

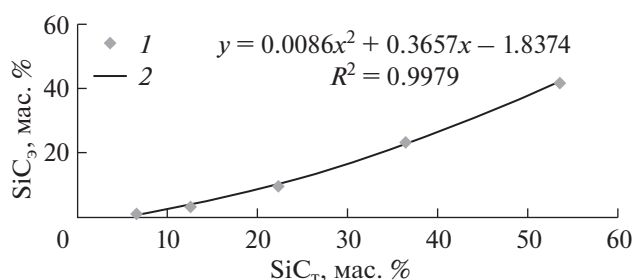


Рис. 3. Зависимость экспериментального содержания SiC_3 от теоретического SiC_T (1) в композиции порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ и ее полиномиальная аппроксимация (2), в которой $y = \text{SiC}_3$, $x = \text{SiC}_T$, R^2 – величина достоверности аппроксимации.

Такое отличие экспериментальных и теоретических результатов можно объяснить особенностями образования карбида кремния при получении композиции порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiC}$ путем сжигания смеси порошков кремния и углерода в атмосфере азота [27–29]. Реакция синтеза карбида кремния из элементарных порошков: $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ обладает небольшим тепловым эффектом (73 кДж/моль) и не может обеспечить самораспространяющийся режим горения, в то время как реакция синтеза нитрида кремния из порошка кремния в газообразном азоте: $3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$ является сильно экзотермической с тепловым эффектом 756 кДж/моль и может протекать в режиме горения. Поэтому при инициировании горения смеси порошков кремния и углерода сначала происходит синтез нитрида кремния с подъемом температуры до высоких значений, превышающих 2273 К, при которых синтезированный Si_3N_4 диссоциирует, а затем возникающий кремний реагирует с углеродом, образуя SiC, более стабильный при высоких температурах. Образование SiC идет до полного расходования углерода, а оставшийся неизрасходованным кремний превращается в Si_3N_4 . В случае сжигания шихтовых композиций реакций (3)–(7) нитрида кремния образуется больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (3)–(7), но свободный углерод не обнаруживается в продуктах горения. Причина может заключаться в том, что часть очень мелких легких частиц технического углерода (сажи) удаляется (выдувается) из горящего высокопористого шихтового образца выделяющимися при горении газами и не участвует в превращении Si_3N_4 в SiC. В результате в продуктах горения нитрида кремния остается больше, а карбида кремния меньше, чем должно быть по уравнениям реакций (3)–(7). Чем меньше содержание углерода в шихте по сравнению с содержанием кремния в этих уравнениях, тем выше температура горения и больше газовыделение, тем больше относительные поте-

при углерода за счет выноса газами и тем сильнее SiC_3 отличается от SiC_T . Необходимо отметить, что приведенная выше аппроксимационная зависимость SiC_3 (SiC_T) позволяет прогнозировать действительный состав синтезируемой композиции порошков Si_3N_4 – SiC при использовании уравнений реакций типа (3)–(7) в рассмотренных условиях эксперимента. Для приближения к расчетному составу синтезируемой композиции Si_3N_4 – SiC необходимо провести дальнейшие исследования с возможными технологическими изменениями: использовать избыток порошка углерода, изменять такие параметры, как давление газобразного азота в реакторе, плотность и объем шихтового образца и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена эффективность использования активирующей добавки галоидной соли NH_4F для получения методом азидного СВС высокодисперсной композиции порошков Si_3N_4 – SiC с различным соотношением фаз в широком диапазоне содержания карбида кремния (от 1.6 до 41.8%). Синтезированные композиции отличаются большим содержанием α - Si_3N_4 (в 2.17–3.61 раза больше, чем β - Si_3N_4). При высоком содержании углерода в шихте, приводящем к синтезу 23.9 и 41.8% карбида кремния в композиции, α - Si_3N_4 образуется преимущественно в виде частиц равноосной, а не волокнистой формы. Содержание примеси свободного кремния не превышает 1.0% для композиций с содержанием SiC до 10%, но достигает 2.4–5.7% при содержании SiC 23.9 и 41.8%, что, очевидно, связано с большим содержанием кремния в исходной шихте и не полностью прошедшей реакцией образования SiC . При содержании SiC от 1.6 до 23.9% композиции Si_3N_4 – SiC являются субмикронными и состоят из волокон диаметром 100–500 нм и длиной до 5 мкм, а также равноосных частиц размером 100–500 нм в виде отдельных частиц и их агломератов. При содержании 41.8% SiC композиция Si_3N_4 – SiC представляет собой смесь субмикронных частиц размером 150–500 нм с намного более крупными частицами размером до 2 мкм. Полученные композиционные порошки Si_3N_4 – SiC отличаются от синтезированных ранее с применением процесса горения как более высокой дисперсностью, так и большим содержанием α - Si_3N_4 , в связи с чем перспективны для использования при изготовлении композиционных керамических материалов с повышенными свойствами при меньших температурах спекания. Но для этого необходима доработка процесса азидного СВС композиции высокодисперсных порошков Si_3N_4 – SiC в отношении технологических изменений для приближения к

расчетному составу композиции и уменьшения в ней содержания свободного кремния.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90158.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.Б. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. 224 с.
2. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984. 136 с.
3. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. и др. Карбид кремния: технология, свойства, применение. Харьков: ИСМА, 2010. 532 с.
4. Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы. М.: МГИУ, 2009. 384 с.
5. Basu B., Balani K. Advanced structural ceramics. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2011. 502 p.
6. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nikolaev V.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 11. P. 1456. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Николаев В.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 11. С. 1229.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619110202>
7. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 14. P. 1697. <https://doi.org/10.1134/S0036023619140079>
8. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 606. [Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Гордеев А.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 564.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620040191>
9. Shapkin N.P., Papynov E.K., Shichalin O.O. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 629. [Шапкин Н.П., Папынов Е.К., Шичалин О.О. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 575.] <https://doi.org/10.1134/S0036023621050168>
10. Пилиповский Ю.Л., Грудина Т.В., Сапожникова А.Б. и др. Композиционные материалы в машиностроении. Киев: Техника, 1990. 141 с.
11. Niihara K., Izaki K., Kawakami T. // J. Mater. Sci. Lett. 1990. V. 10. P. 112.
12. Niihara K. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1991. V. 99. P. 974. <https://doi.org/10.2109/jcersj.99.974>
13. Pezzotti G. // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 1313. <https://doi.org/10.1002/chin.199330007>
14. Koh Y.-H., Kim H.-W., Kim H.-E. // Scrp. Mater. 2001. V. 44. P. 2069. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00885-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00885-5)

15. *Khajelakzay M., Bakhshi S.R.* // *Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 6815.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.02.099>
16. *Palmero P.* // *Nanomaterials*. 2015. V. 5. P. 656.
<https://doi.org/10.3390/nano5020656>
17. *Montanaro L., Palmero P.* // *Ceramics*. 2019. V. 2. P. 296.
<https://doi.org/10.3390/ceramics2020024>
18. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 12. P. 1943. [*Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А. и др.* // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 12. С. 1705.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120086>
19. *Yanai T., Ishizaki K.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1993. V. 101. P. 764.
<https://doi.org/10.2109/jcersj.101.764>
20. *Riedel R., Seher M., Becker G.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989. V. 5. P. 113.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(89\)90018-6](https://doi.org/10.1016/0955-2219(89)90018-6)
21. *Suri J., Shaw L., Zawrah M.F.* // *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* 2012. V. 9. P. 291.
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2011.00710.x>
22. *Hojo J., Meada H., Kato A.* // *Yogyo-Kyokai-Shi*. 1987. V. 95. P. 45.
23. *Lee H.J., Eguchi K., Yoshida T.* *J. Am. Ceram. Soc.* 1990. V. 73. P. 3356.
24. *Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G., Sytchev A.E.* // *Int. J. Self-prop. High-temp. Synth.* 2005. V. 14. № 3. P. 165. [*Амосов А.П., Боровинская И.П., Мерзханов А.Г., Сычев А.Е.* // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2006. Т. 14. № 5. С. 9.]
25. *Rogachev A.S., Mukasyan A.S.* *Combustion for material synthesis*. N.Y.: CRC Press, 2014. 422 p. [*Рогачев А.С., Мукасян А.С.* *Горение для синтеза материалов*. М.: Физматлит, 2012. 400 с.]
26. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* // *Int. Mater. Rev.* 2016.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
27. *Zeng J., Miyamoto Y., Yamada O.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. V. 74. P. 2197.
28. *Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L.* // *Int. J. Self-prop. High-temp. Synth.* 1998. V. 7. № 4. P. 475.
29. *Khachatryan G.L., Arutyunyan A.B., Kharatyan S.L.* // *Comb. Expl. Shock Waves*. 2006. V. 42. № 5. P. 543. [*Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л.* // *Физика горения и взрыва*. 2006. Т. 42. № 5. С. 56.]
30. *Амосов А.П., Бичуров Г.В.* *Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов М.: Машиностроение-1, 2007. 526 с.*
31. *Бичуров Г.В., Шуганова Л.А., Тумова Ю.В.* *Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций М.: Машиностроение, 2012. 519 с.*
32. *Titova Y.V., Amosov A.P., Ermoshkin A.A. et al.* // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. V. 55. № 6. P. 620. [*Тумова Ю.В., Амосов А.П., Ермошкин А.А. и др.* // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2013. Т. 55. № 3. С. 45.]
33. *Bichurov G.V.* // *Nitride Ceramics: Combustion synthesis, properties, and applications* / Eds. Gromov A.A., Chukhlomina L.N. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. P. 229.
34. *Lee Y.-J., Kim D.-Y., Lee K.-H. et al.* // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. V. 8. P. 126.
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-126>
35. *Nersisyan H.H., Lee J.H., Ding J.-R. et al.* // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2017. V. 63. P. 79.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.002> 0360-1285