

Получение порошковой композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ по азидной технологии СВС с применением политетрафторэтилена

Ю.В. Титова*, И.А. Уварова, А.П. Амосов, Г.С. Белова, Д.А. Майдан

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*titova600@mail.ru

Аннотация. Исследована возможность синтеза нитридно-карбидной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ при сжигании в газообразном азоте смеси порошков азиды натрия NaN_3 , элементного кремния Si и политетрафторэтилена $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ в качестве источника углерода и активирующего реагента. Проведен термодинамический расчет адиабатической температуры и состава продуктов горения для различных исходных смесей порошков, как в насыпном, так и прессованном виде. Экспериментально определены параметры горения, фазовый состав, морфология и размеры частиц синтезированных порошкообразных продуктов. Показано, что при полной замене углерода на политетрафторэтилен в исходной смеси реагентов азидного СВС не удается получить целевые составы высокодисперсной нитридно-карбидной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$.

Ключевые слова: азид натрия, кремний, политетрафторэтилен, горение, синтез, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, состав.

1. Введение

Тугоплавкие бескислородные соединения нитрид кремния Si_3N_4 и карбид кремния SiC обладают уникальными физическими, механическими и химическими свойствами, благодаря которым находят широкое применение в различных областях, в том числе в качестве высокотемпературных неоксидных керамических материалов конструкционного назначения [1]. При этом керамики на основе фаз Si_3N_4 и SiC заметно различаются по своим свойствам, и объединение нитрида и карбида кремния в композиционном материале $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ позволяет использовать достоинства каждой из этих однофазных керамик, особенно в субмикронном и наноструктурном состоянии, и получать композиционную керамику со значительно улучшенными свойствами [2, 3]. Однако такие композиционные материалы имеют высокую стоимость и трудны в изготовлении, что связано с высокой стоимостью керамических нанопорошков и практической невозможностью их однородного механического смешивания, поэтому предпочтительны химические методы прямого синтеза керамических порошков внутри нужных композиционных материалов [2, 3]. Среди известных методов химического синтеза субмикронных и наноразмерных порошковых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ выделяется своей простотой и энергоэффективностью метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), основанный на горении недорогих исходных реагентов [2, 3].

В самом простом случае сжигания смеси порошков кремния и технического углерода в газообразном азоте при давлении 1–7 МПа, то есть в системе Si-C-N_2 , горение удается инициировать при содержании сажи не более $n = 0.8$, и продукт горения представляет собой композицию порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с содержанием 5–60% SiC (здесь и далее указываются массовые проценты), остальное – Si_3N_4 с доминирующим содержанием β -модификации и небольшое количество непрореагировавшего Si [4]. Основную часть продукта горения составляют частицы с размером 2–3 мкм, хотя присутствуют и более крупные с размером до 15 мкм в виде столбчатых кристаллов или агломератов из мелких частиц. Применение активирующей добавки порошкового политетрафторэтилена (ПТФЭ) $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ в небольшом количестве 5–15% расширяет пределы горения системы Si-C-N_2 и дает возможность получить композиты с любым соотношением компонентов Si_3N_4 и SiC от 0 до 100% с микронными размерами частиц и малой долей $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Применение такой разновидности СВС, как азидный СВС, в системе $\text{Si-C-NaN}_3\text{-NH}_4\text{F}$ с использованием порошков кремния Si ,

технического углерода С, азида натрия NaN_3 в качестве азотирующего реагента и галоидной соли NH_4F в качестве активирующей газифицирующейся добавки позволило при сжигании этой системы в атмосфере азота при давлении 4 МПа получить высокодисперсные композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с содержанием карбидной фазы от 1.6 до 41.8%, отличающиеся от синтезированных ранее с применением процесса горения как более высокой дисперсностью (100–500 нм), так и большим содержанием α -фазы Si_3N_4 (в 2.17–3.61 раза больше, чем β - Si_3N_4) [3]. Однако экспериментальный состав синтезированных композиций заметно отличался от расчетного теоретического состава значительно большим содержанием нитрида кремния и значительно меньшим содержанием карбида кремния, а также наличием примеси свободного кремния от 0.6 до 5.7%.

Известно, что реакция синтеза карбида кремния из смеси элементных порошков кремния и технического углерода $\text{Si}+\text{C}=\text{SiC}$ является слабоэкзотермической и ее нельзя провести в режиме горения [5]. Применение небольшой химической активирующей добавки ПТФЭ приводит к полному протеканию реакции $\text{Si}+0.9\text{C}+0.05\text{C}_2\text{F}_4=\text{SiC}+0.1\text{F}_2$ в атмосфере азота при давлении 3 МПа в режиме горения и образованию частиц SiC со средним размером около 200 нм [6]. Стадийность химических превращений и структурообразования в волне горения смесей $\text{Si-C-C}_2\text{F}_4$ при относительно большом содержании ПТФЭ $\text{C}_2\text{F}_4:\text{C}=0.5\text{--}3$ исследована в работе [7] при сжигании прессованных смесей порошков в атмосфере аргона при давлении 0.5 МПа. Продукты горения наряду с карбидом кремния содержали 16–33% остаточного кремния и состояли из пористых агломератов размером 10–20 мкм, включающих закристаллизовавшиеся капли кремния и зерна SiC величиной 0.3–0.7 мкм. Более того, ПТФЭ можно использовать не только в качестве активирующей добавки, но и в качестве карбидизирующего реагента при полной замене технического углерода при горении насыпной смеси $\text{Si}+(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ в газообразном аргоне при давлении 0.5 МПа и синтезе карбида кремния в виде волокон диаметром 100–500 нм и равноосных частиц размером 0.5–3.0 мкм, объединенных в агломераты [8].

В связи с этим, как продолжение исследования [3], в настоящей работе с целью увеличения содержания карбида кремния и приближения состава высокодисперсной композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ к теоретическому составу было исследовано применение в методе азидного СВС в качестве исходного карбидизирующего и активирующего реагента не технического углерода и соли NH_4F , а политетрафторэтилена $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$, то есть проведено исследование процесса и продуктов горения системы $\text{Si-NaN}_3\text{-(C}_2\text{F}_4)_n$.

2. Материалы и методы исследований

Исходные уравнения реакций для синтеза целевых композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с мольным соотношением фаз от 1:4 до 2:1 имели в этом случае следующий вид:



Термодинамические расчеты для реакций (1)–(4) выполняли с использованием компьютерной программы ISMAN-THERMO, разработанной в Институте структурной макрокинеки и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН [3].

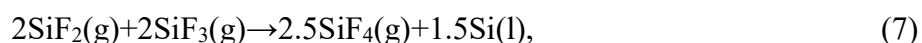
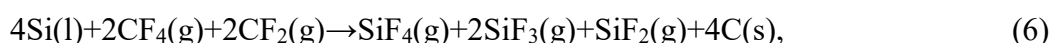
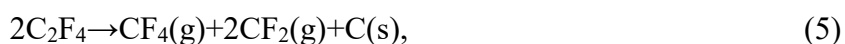
Для экспериментального исследования в качестве исходного сырья использовали: порошок кремния марки Кр00 (содержание основного вещества $\geq 99.9\%$, средний размер частиц 40 мкм); порошок азида натрия классификации «Ч» ($\geq 98.71\%$, 100 мкм),

политетрафторэтилен марки MDLV 312 ($\geq 99.0\%$, 5 мкм), технический углерод (сажа) марки П701 ($\geq 88.0\%$, 70 нм в виде агломератов до 1 мкм).

Экспериментальные исследования процесса синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ проводили в лабораторном реакторе СВС-Аз постоянного давления с рабочим объемом 4.5 литра по методике, описанной в работе [3]. Исследовалось горение смесей исходных порошков как в насыпном виде 20–22 г с относительной плотностью 0.3, так в прессованном виде 10–11 г с относительной плотностью 0.6. В реакторе создавалось давление газообразного азота 4 МПа в случае насыпных смесей или 3 МПа в случае прессованных смесей. Определялись температуры горения, структура и фазовый состав продуктов горения. Рентгенофазовый анализ (РФА) состава синтезированных продуктов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA фирмы «Thermo Fisher Scientific». Исследование морфологии и размера частиц синтезированных композиций проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM-6390А фирмы «Jeol».

3. Результаты и обсуждение

При проведении термодинамических расчетов в состав возможных конечных продуктов реакций наряду с исходными реагентами и продуктами реакций (1)–(4) включались продукты промежуточных реакций образования карбида кремния из смеси порошков ПТФЭ и Si [7]:



Результаты термодинамических расчетов адиабатических температур T_{ad} и состава продуктов реакций (1)–(4) представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Адиабатические температуры и состав продуктов реакций (1)–(4).

Исходная смесь порошков в реакциях (1)–(4)	T_{ad} , К	Продукты реакции, моль							
		Si_3N_4	SiC	NaF	N_2	Si	SiF_4	SiF_2	Na
(1) $8\text{Si} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4$	2311	0.28	2	3.27	5.44	4.9	0.1	0.16	0.73
(2) $5\text{Si} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4$	2324	0	2	3.15	6	2.69	0.12	0.19	0.85
(3) $7\text{Si} + 8\text{NaN}_3 + 2\text{C}_2\text{F}_4$	2388	0	4	5.7	12	2.14	0.29	0.56	2.3
(4) $14\text{Si} + 4\text{NaN}_3 + \text{C}_2\text{F}_4 + 2\text{N}_2$	2311	1.13	2	3.23	5.74	8.34	0.11	0.17	0.77

Из Таблицы 1 видно, что SiC должен образовываться в полном соответствии со стехиометрическими уравнениями (1)–(4), но Si_3N_4 не может находиться в составе продуктов при температурах, превышающих значение температуры его диссоциации 1900–2000 °С.

Результаты экспериментального определения параметров горения при синтезе композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ из различных порошковых смесей представлены в Таблице 2.

Из представленных в Таблице 2 данных видно, что экспериментальные максимальные температуры горения насыпных и прессованных смесей заметно отличаются от расчетных значений адиабатических температур в Таблице 1, а также наблюдается очень сильный разброс продуктов горения из-за интенсивного газовыделения. Надо иметь в виду, что результаты теоретических расчетов справедливы только при полном соблюдении адиабатичности и равновесности процесса синтеза, что не выполняется при экспериментальной реализации процесса из-за теплопотерь и удаления газообразных промежуточных и конечных продуктов из зоны реакции при горении смесей исходных

порошков. В связи с этим состав экспериментальных продуктов может сильно отличаться от состава теоретических расчетных продуктов, что и подтверждается результатами РФА продуктов, промытых от водорастворимой соли NaF (Таблица 3 и Рис. 1).

Таблица 2. Экспериментальные параметры горения исходных порошковых смесей реакций (1)–(4).

Исходная смесь порошков в реакциях (1)–(4)	Температура горения, К	Максимальное давление, МПа	Выход продуктов, г
Для насыпных исходных смесей порошков			
(1) $8\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	2280	5.51	2.19
(2) $5\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	2570	4.66	3.58
(3) $7\text{Si}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4$	2630	4.86	2.84
(4) $14\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4+2\text{N}_2$	2780	4.97	12.53
Для прессованных смесей			
(1) $8\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	2170	4.24	0.81
(2) $5\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	2250	4.11	0.16
(3) $7\text{Si}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4$	2460	4.32	0.22
(4) $14\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4+2\text{N}_2$	2570	4.69	8.82

Таблица 3. Результаты экспериментального РФА состава продуктов реакций (1)–(4).

Исходная смесь порошков в реакциях (1)–(4)	Продукты реакции, мас. %				
	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	SiC	Si	C
Для насыпных исходных смесей порошков					
(1) $8\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	5	0	29.7	0	65.3
(2) $5\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	28	0	4	0	68
(3) $7\text{Si}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4$	6	0	5	0	89
(4) $14\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4+2\text{N}_2$	8	0	4	0	88
Для прессованных исходных смесей порошков					
(1) $8\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	38	7	17	38	0
(2) $5\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$	37.4	22.2	17.2	23.2	0
(3) $7\text{Si}+8\text{NaN}_3+2\text{C}_2\text{F}_4$	37	29	23	11	0
(4) $14\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4+2\text{N}_2$	36.4	18.2	19.2	26.3	0

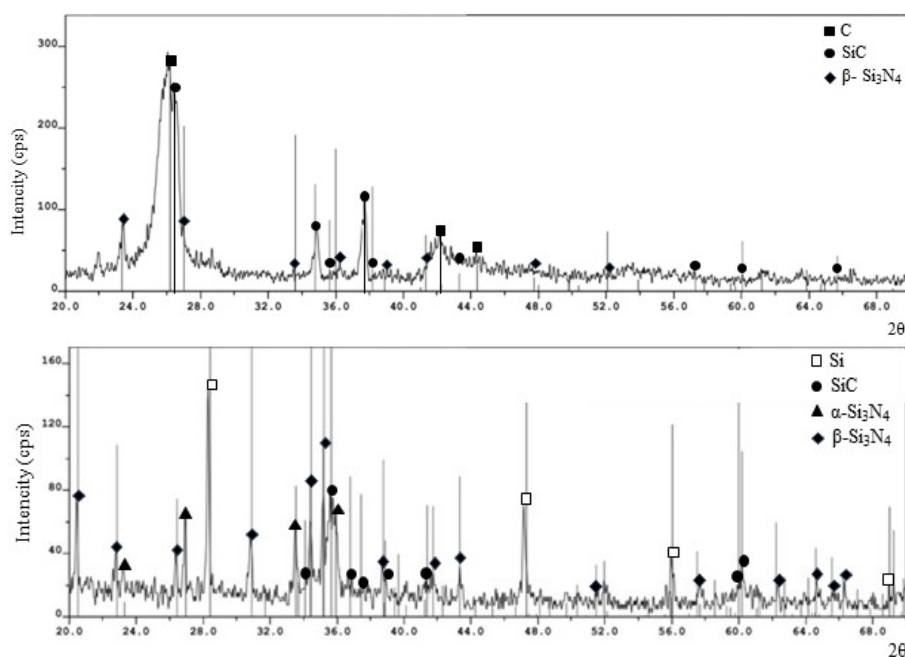


Рис. 1. РФА продуктов горения насыпной (сверху) и прессованной (внизу) смеси $5\text{Si}+4\text{NaN}_3+\text{C}_2\text{F}_4$.

Представленные на Рис. 2 результаты микроструктурного анализа промытых продуктов горения показывают, что в значительной части они представляют собой агломераты высокодисперсных частиц с размером от 140 до 290 нм.

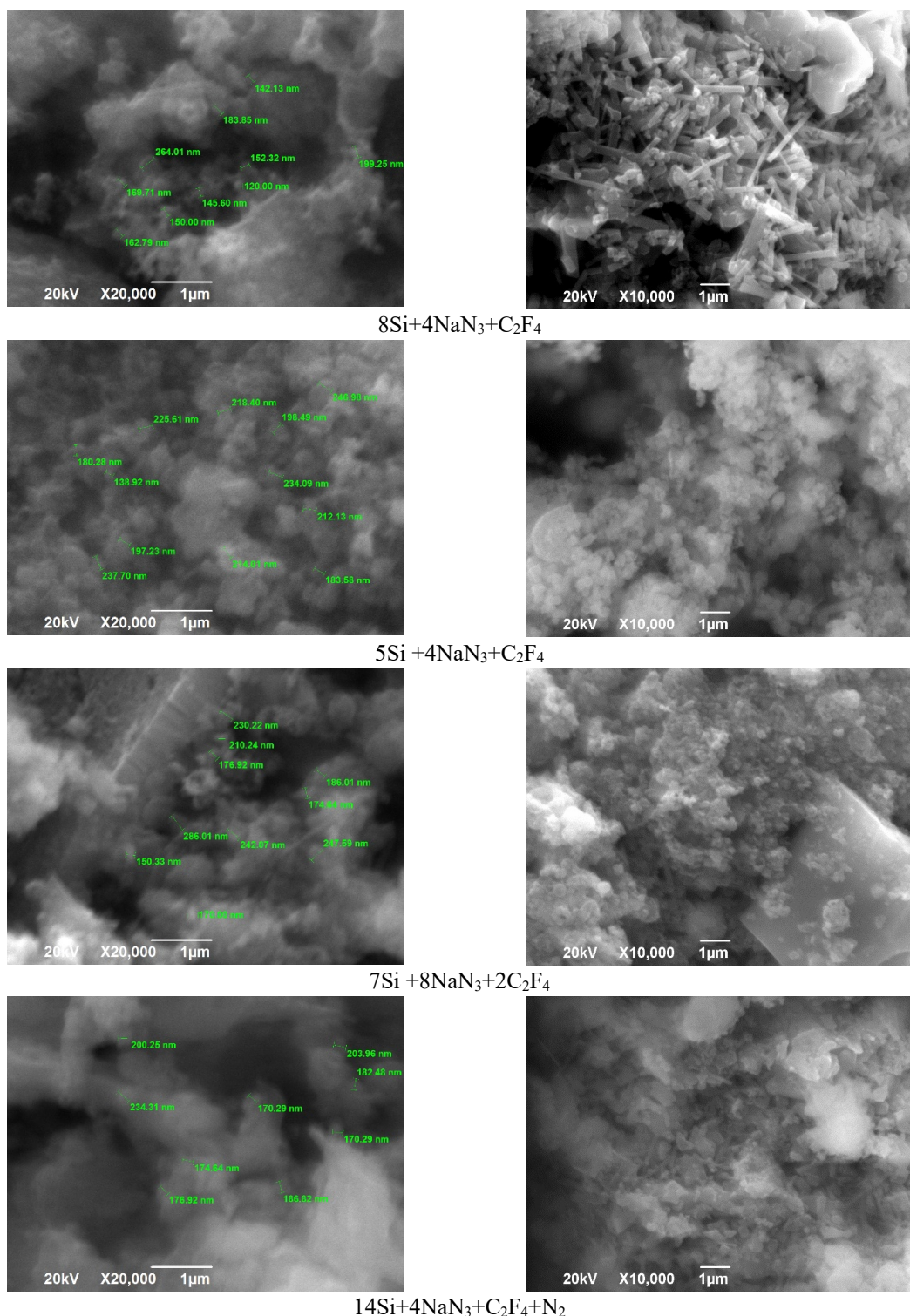


Рис. 2. СЭМ-изображение продуктов горения насыпных (слева) и прессованных (справа) смесей.

Из Таблицы 3 и Рис. 1 видно, что в случае насыпных смесей целевые фазы Si₃N₄ и SiC образуются в очень малом количестве, а основным продуктом горения является свободный

углерод. Такой результат соответствует результатам работы [8] и объясняется реализацией только первой стадии горения с реакциями (5) и (6) разложения ПТФЭ и образования газообразных фторидов кремния и свободного углерода. Ввиду разброса шихты частицы кремния не могут вступить с частицами углерода, а реакция между ними в объеме газа маловероятна. В случае прессованных смесей значительная часть частиц кремния успевает вступить в реакцию (8) с частицами углерода, поэтому целевые фазы Si_3N_4 и SiC образуются в большом количестве, но из-за наблюдающегося и здесь разброса шихты заметная часть кремния остается непрореагировавшей. Однако количество фазы SiC значительно меньше теоретического количества согласно стехиометрическим уравнениям (1)–(4).

4. Заключение

Таким образом, полная замена технического углерода на ПТФЭ нецелесообразна в азидной технологии СВС для получения композиций порошков Si_3N_4 - SiC . Показано, что при полной замене углерода на политетрафторэтилен в исходной смеси реагентов азидного СВС не удастся получить целевые составы высокодисперсной нитридно-карбидной композиции Si_3N_4 - SiC . Продукты горения исследуемых составов представляют собой агломераты высокодисперсных частиц с размером от 140 до 290 нм.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках гранта № 23-29-00680.

5. Список литературы

- [1] A.O. Surendranathan, *An Introduction to Ceramics and Refractories*, Broken Sound Parkway, Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.
- [2] P. Palmero, Structural ceramic nanocomposites: A review of properties and powders' synthesis methods, *Nanomaterials*, vol. **5**, 656, 2015; doi: 10.3390/nano5020656
- [3] A.P. Amosov, G.S. Belova, Yu.V. Titova, and D.A. Maidan, Synthesis of highly dispersed powder ceramic composition Si_3N_4 - SiC by combustion of components in the $\text{Si-C-Na}_3\text{-NH}_4\text{F}$ system, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. **67**, no. 2, 123, 2022; doi: 10.1134/S0036023622020024
- [4] G.L. Khachatryan, A.B. Arutyunyan, and S.L. Kharatyan, Activated combustion of a silicon-carbon mixture in nitrogen and SHS of Si_3N_4 - SiC composite ceramic powders and silicon carbide, *Combustion, Explosion, Shock Waves*, vol. **42**, 543, 2006; doi: 10.1007/S10573-006-0086-7
- [5] A.S. Mukasyan, Combustion synthesis of silicon carbide, *Properties and applications of silicon carbide*, Ed. R. Gerhardt, Rijeka, Croatia: InTech, 2011; doi: 10.5772/15620
- [6] N. Amirkhanyan, H. Kirakosyan, M. Zakaryan, A. Zurnachyan, M.A. Rodriguez, L. Abovyan, and S. Aydinyan, Sintering of silicon carbide obtained by combustion synthesis, *Ceramics International*, vol. **49**, 26129, 2023; doi: 10.1016/j.ceramint.2023.04.233
- [7] S. Vorotylo, E.A. Levashov, A.Yu. Potanin, P.A. Loginov, and N.V. Shvyndina, Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC fibers formed in situ in the combustion wave, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, vol. **61**, 559, 2020; doi: 10.3103/S1067821220050168
- [8] V.V. Zakorzhevsky, V.E. Loryan, and T.G. Akopdzhanyan, Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, vol. **61**, 675, 2020; doi: 10.3103/S106782122006022X