

К. х. н. Т. В. Барина (✉), к. ф.-м. н. В. Ю. Барин, к. ф.-м. н. И. Д. Ковалев, Н. И. Мухина

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)», г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 536.46:546.28.661.55

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА НА САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

Исследовано влияние состава железосодержащих соединений на получение $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при горении в азоте смеси Si + SiO_2 . Установлено, что фазовый состав и морфология кристаллов продуктов горения зависят от состава железосодержащего соединения. В присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ был получен порошок $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, не содержащий примесных фаз, в виде поликристаллических волокон, состоящих из ультрадисперсных кристаллов.

Ключевые слова: горение, оксинитрид кремния, соединения железа, поликристаллические волокна.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря превосходным механическим и диэлектрическим свойствам $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ является многообещающим исходным соединением для создания широкого класса современных керамических материалов [1–3]. Однако для получения качественной $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -керамики необходимо использовать порошки, не содержащие примесей свободного Si, SiO_2 и Si_3N_4 .

При получении $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в качестве шихты используют смеси кремния и его диоксида [4–6]. Синтез $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ протекает в две стадии по реакциям:

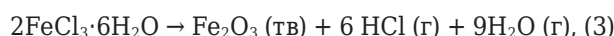


Полученные в результате СВС продукты горения кроме $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ содержат примеси $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [4–6]. В работе [6] в продуктах горения в качестве примеси присутствует и свободный Si, что может указывать на неполноту прохождения реакции на первой стадии синтеза.

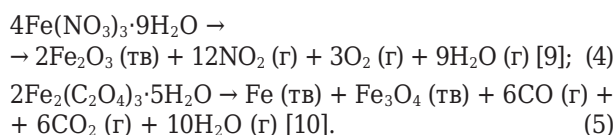
С целью увеличения полноты прохождения реакций на первой стадии в состав шихты вводили добавки соединений железа:

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Железо и его соединения являются хорошими катализаторами при азотировании кремния и позволяют получать продукты горения в наонокристаллическом состоянии [7, 8]. Железо является катализатором реакций образования CO и SiO, играющих активную роль в массопереносе, что приводит к повышению их концентрации в газовой фазе. Реакции в газовой фазе могут способствовать получению на первой стадии процесса фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, обладающей тонкодисперсной структурой. И, возможно, образование тонкодисперсной структуры нитрида кремния на первой стадии будет способствовать получению также тонкодисперсного $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Таким образом, присутствие в реагирующей системе реакционно-активных частиц железа должно ускорить процесс азотирования, повысить полноту прохождения реакции азотирования, способствовать переводу реакции в газовую фазу, а наличие большого количества газообразных продуктов способствовать подавлению процессов агломерации и собирательной кристаллизации образующихся частиц продуктов. Эти процессы должны привести к образованию ультрадисперсных порошков $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, что важно для получения керамики с низкой пористостью, поскольку грубодисперсные порошки часто являются мало пригодными [3].

В условиях синтеза выбранные соединения железа разлагаются с образованием различных по составу газообразных продуктов по следующим схемам:



Т. В. Барина
E-mail: tbarinova@ism.ac.ru



Применяя различные по составу соединения железа, можно влиять на состав газовой фазы и, вероятно, оказывать влияние на фазовый состав и морфологию кристаллов твердых продуктов горения. Цель работы — исследование влияния состава железосодержащих соединений на получение $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -керамики методом СВС.

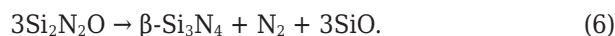
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления исходной шихты использовали Si марки КР0 полидисперсного состава со средним диаметром частиц 12 мкм, который содержал значительную долю (более 30 %) частиц диаметром от 20 до 150 мкм, сажу марки П804Т с размером частиц от 1 до 2 мкм и $S_{\text{уд}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$, порошок SiO_2 (кристаллический, после размолва кварцевого песка) с $S_{\text{уд}} = 1 \text{ м}^2/\text{г}$, кристаллогидраты оксалата железа $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (FOX), хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (FC), нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (FN). Мольное соотношение Si и SiO_2 составляло 3:1. Шихтовые составы смешивали в фарфоровой ступке. Навески шихты до 30 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 40 и высотой до 70 мм и сжигали в атмосфере азота 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. Температуру горения $T_{\text{г}}$ определяли с помощью вольфрам-рениевых термопар (БР-5/20), установленных в центре шихтового образца. Ошибка измерения составляет 50 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ с применением $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения. Соотношение между фазами рассчитывали методом корундовых чисел. Морфологию продуктов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO_1450 с встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 350 (EDS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Организовать горение шихтовой смеси $3\text{Si} + \text{SiO}_2$ без введения добавок железосодержащих соединений не удалось при давлении азота до 10 МПа. Очевидно, это связано с довольно большим диаметром частиц исходного кремния по сравнению с использованным ранее в работе [6]. Измерение температуры горения $T_{\text{г}}$ показало, что $T_{\text{г}}$ в случае добавки FOX составила 2000 °С, для FC 1850 °С и для FN 2150 °С при содержании в шихте 0,015 М соли и при начальном давлении азота $P_{\text{N}_2} = 10 \text{ МПа}$. Для сравнения, $T_{\text{г}}$ для смеси $\text{Si} + \text{SiO}_2$ без каких-либо добавок составляет более 2300 °С при

$P_{\text{N}_2} = 10 \text{ МПа}$ [6]. Таким образом, введение в состав смеси $\text{Si} + \text{SiO}_2$ добавок соединений железа в количестве 0,015 М привело к существенному снижению $T_{\text{г}}$ независимо от их состава. Использование добавок, способных в небольших количествах снизить $T_{\text{г}}$, важно при получении однофазного продукта горения, поскольку $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при температуре выше 1750 °С начинает разлагаться с образованием $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [11] по реакции



Продукты горения шихтовых составов, содержащих добавки кристаллогидратов железа, были получены в виде цилиндрических блоков с плотными краями (толщиной до 3 мм) и более рыхлой сердцевиной.

Монофазный продукт $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ получен только при введении в состав шихты добавок FC (рис. 1, кривая 2). Для шихтовых составов, содержащих FOX или FN, выход $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ составил 93 %. Присутствие $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и Si в продуктах горения может быть связано с разложением $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [11] и диссоциацией Si_3N_4 из-за высокой температуры синтеза [12].

При использовании FC микроструктура продукта горения представлена рыхлыми агломератами (рис. 2, а, б), состоящими из волокон, образованных кристаллами в виде пластин толщиной до 500 нм (рис. 2, в). Продукты горения, полученные в присутствии FN и FOX, состоят из более крупных кристаллов, чем при использовании FC, объединенных в плотные агломераты (рис. 3).

Разница в структуре продуктов и морфологии кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ связана с различиями в составах образующихся газообразных продуктов разложения кристаллогидратов и температурами горения. При разложении FC в продуктах горения присутствует хлористый водород, который способствует протеканию реакций в газовой фазе и образованию α -модификации Si_3N_4

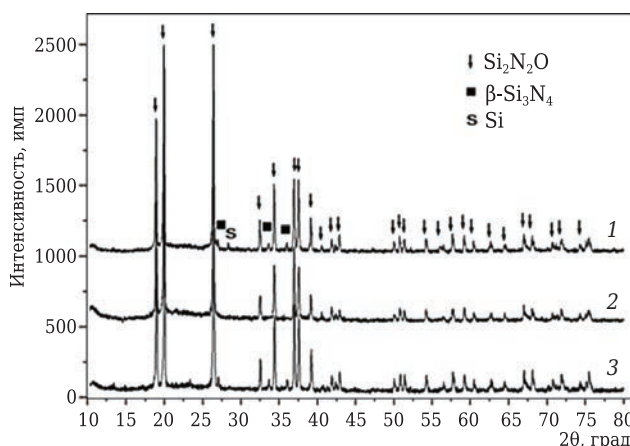


Рис. 1. Дифрактограмма продуктов горения смесей: 1 — $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,005 \text{ FN}$ ($P_{\text{N}_2} = 7 \text{ МПа}$); 2 — $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,005 \text{ FC}$ ($P_{\text{N}_2} = 5 \text{ МПа}$); 3 — $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,003 \text{ FOX}$ ($P_{\text{N}_2} = 7 \text{ МПа}$)

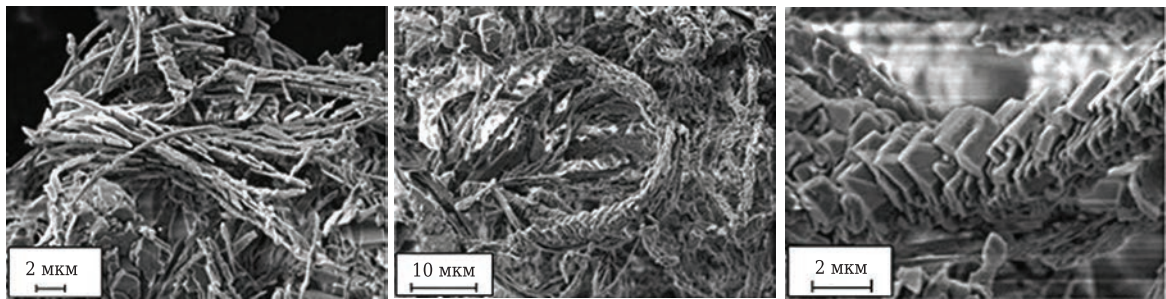


Рис. 2. Микроструктура продуктов горения системы $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,005\text{FC}$ ($P_{\text{N}_2} = 5$ МПа) при разном увеличении

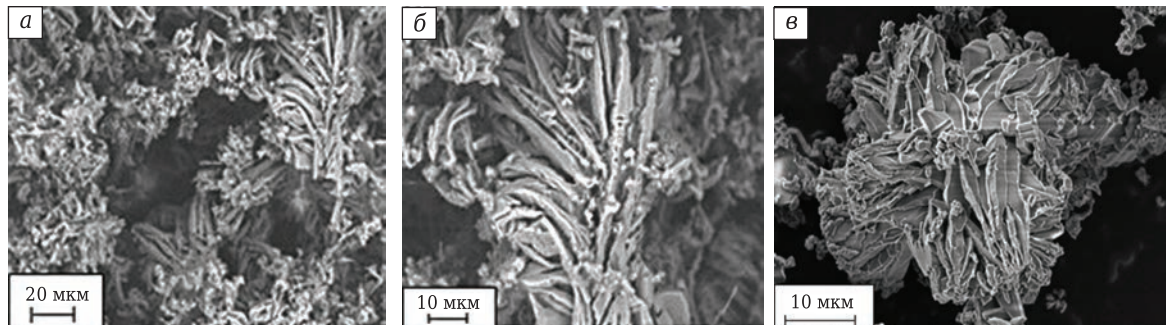


Рис. 3. Микроструктура продуктов горения состава: $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,005\text{FN}$ (а, б) и $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,003\text{FOX}$, $P_{\text{N}_2} = 7$ МПа (в)

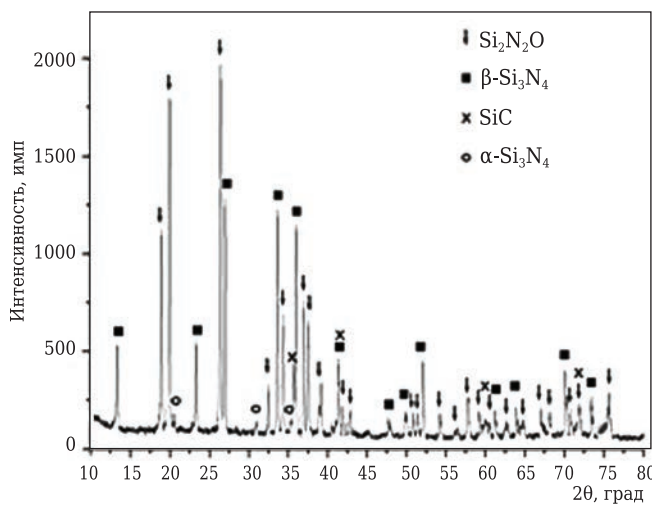


Рис. 4. Дифрактограмма продуктов горения систем $\text{Si} + 0,09\text{C} + 0,09\text{SiO}_2 + 0,006\text{FOX}$, $P_{\text{N}_2} = 4$ МПа

[13]. Так как рост кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ может происходить по механизму жидкое – твердое, когда расплавленный SiO_2 реагирует с поверхностью твердого Si_3N_4 [14], то, возможно, что образование тонкодисперсной α -модификации Si_3N_4 на первой стадии синтеза способствует образованию ультрадисперсных кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Было установлено, что добавки сажи к шихте, содержащей FC и FN, приводят к увеличению размеров кристаллов полученного продукта. При введении сажи в смеси, содержащие FOX, и при варьировании состава шихты был получен продукт горения, состоящий из $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (48 %), Si_3N_4 (50 %) и SiC (2 %) (рис. 4). Исследование микроструктуры показало, что $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ получен в виде волокон длиной до 3 мм (рис. 5).

На дифрактограммах продуктов горения шихтовых смесей, содержащих добавки кристаллогидратов железа, не обнаружено рефлек-

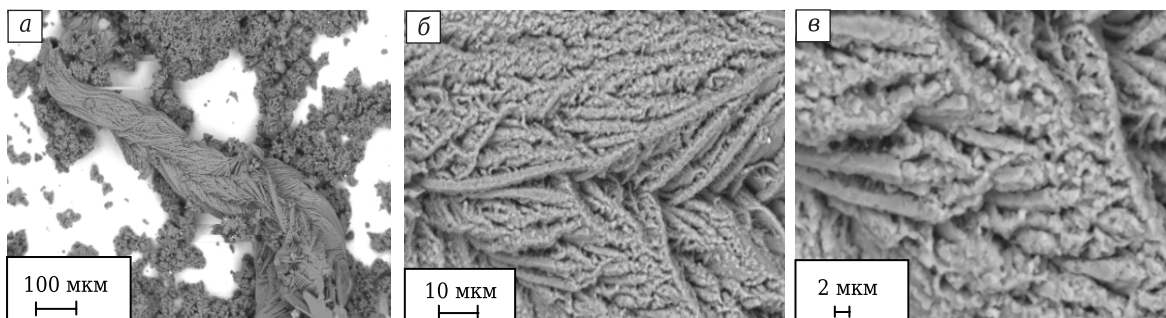


Рис. 5. Структура волокна $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при разном увеличении, полученного при горении системы $\text{Si} + 0,09\text{C} + 0,09\text{SiO}_2 + 0,006\text{FOX}$, $P_{\text{N}_2} = 4$ МПа

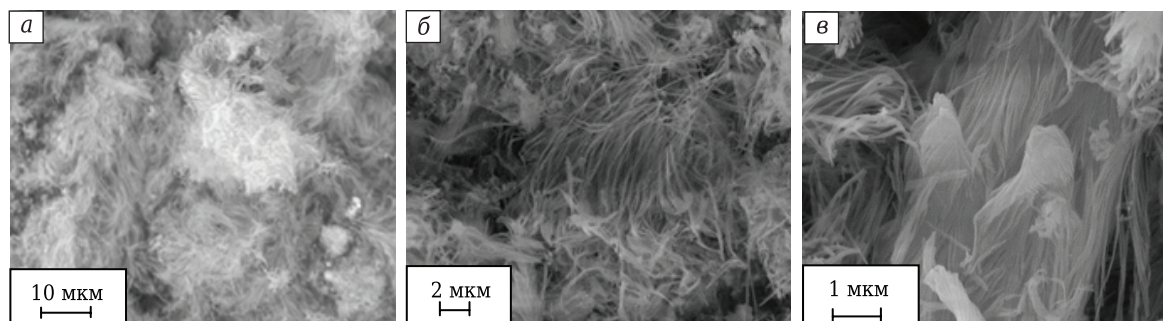


Рис. 6. Структура продукта горения, полученного при горении системы $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,015\text{FC}$ (SiO_2 — аморфная форма), $P_{\text{N}_2} = 4$ МПа

сов, принадлежащих железу или его соединениям. Содержание железа в продуктах горения шихтового состава $3\text{Si} + \text{SiO}_2 + 0,03\text{FC}$ ($P_{\text{N}_2} = 10$ МПа) составило менее 0,3 мас. % (данные химического анализа). Полученное значение несколько ниже расчетного (содержание Fe в исходных порошках Si и SiO_2 составляло 0,4 и 0,8 мас. % соответственно), возможно за счет потерь железа в результате перехода в газовую фазу в виде FeCl_3 , образование которого возможно как промежуточного продукта при разложении кристаллогидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При использовании в экспериментах аморфной формы SiO_2 было установлено, что в этом случае можно провести синтез при более низком давлении азота. Так, при 4 МПа продукт горения для шихтовой смеси, содержащей 0,015 М FC, состоял из $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (2–3 %). Исследование микроструктуры показало, что $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ образуется в виде волокон толщиной менее 50 нм (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние добавок соединений железа на образование $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при горении в азоте ших-

товых смесей составов $3\text{Si} + \text{SiO}_2$. Показано, что монофазный продукт горения $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ образуется в виде волокон, состоящих из ультрадисперсных кристаллов, в случае использования добавки FC. Замена кристаллической формы SiO_2 в шихтовых составах на аморфную сопровождается образованием волокон $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ толщиной около 50 нм. В присутствии FOX и FN получить монофазный продукт горения не удалось. В присутствии FOX и добавок сажи получен композиционный порошок $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Si}_3\text{N}_4$, в котором $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ присутствует в виде поликристаллических волокон длиной до 3 мм. Волокна обладают развитой структурой и могут быть использованы в различных областях техники, например для получения волокнистых теплоустойчивых композиционных материалов для авиационной промышленности, покрытий, фильтров глубокой очистки и других подобных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-03-00360. Для выполнения исследований было привлечено оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Библиографический список

1. **Li, X.** Study on in-situ reaction synthesis and mechanical properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramic / X. Li, L. Zhang, X. Yin // *Ceram. Int.* — 2013. — Vol. 39. — P. 3035–3041. dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.082.
2. **Cheng, H.** In situ synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{Si}_3\text{N}_4$ composite ceramics using polysilyloxycarbodiimide precursors / H. Cheng, Y. Li, E. Kroke, S. Herkenhoff // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33. — P. 2181–2189. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.029.
3. **Wu, S.** In-Situ reactive synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramics and its properties / S. Wu, X. Li // *Metall. and Mat. Trans. A.* — 2012. — Vol. 43, № 12. — P. 4859–4864. https://doi.org/10.1007/s11661-012-1254-x.
4. **Radwan, M.** New synthesis route for $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ceramics based on desert sand / M. Radwan, T. Kashiwagi, Y. Miyamoto // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 2337–2341. https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00040-2.
5. **Miyamoto, Y.** Recycling of industrial and natural wastes to SiAlONs / Y. Miyamoto, S. Kanehira, M. Radwan

// *Refractories Applications and News.* — 2004. — Vol. 9, № 1. — P. 14–17.

6. **Studenikin, I. A.** Synthesis of silicon oxynitride by infiltration-mediated combustion / I. A. Studenikin, V. V. Grachev // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* — 2008. — Vol. 17, № 4. — P. 237–241. DOI 10.3103/S106138620804006/2.

7. **Косолапова, Т. Я.** Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. Б. Бартницкая [и др.]. — М. : Металлургия, 1985. — 161 с.

8. **Barinova, T. V.** Polycrystalline silicon nitride fibers by SHS: impact of ammonium acetate and ferric chloride additives / T. V. Barinova, I. P. Borovinskaya, Yu. N. Barinov [et al.] // *Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth.* — 2018. — Vol. 27, № 2. — P. 92–97. DOI 10.3103/S106138621802005X.

9. **Wieczorek-Ciurowa, K.** The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ / K. Wieczorek-Ciurowa, A. J. Kozak // *J. Therm. Anal. Cal.* — 1999. — Vol. 58. — P. 647–651. DOI 10.23/A:1010112814013.

10. **Suzdalev, I. P.** Structural hierarchy and magnetic properties of nanostructured iron oxides / I. P. Suzdalev, Yu. V. Maksimov, V. K. Imshennik [et al.] // *Russ. Nanotekhnol.* — 2006. — Vol. 1, № 1/2. — P. 134–141.

11. **Rocabois, P.** Thermodynamics of the Si–O–N system: stability of Si₂N₂O(s) by high-temperature study mass spectrometry vaporization / P. Rocabois, C. Chatillon, C. J. Bernard // *Am. Ceram. Soc.* — 1996. — Vol. 79, №. 5. — P. 1361–1365.

12. **Мукасьян, А. С.** О механизме и закономерностях горения кремния в азоте / А. С. Мукасьян, В. М. Мартыненко, А. Г. Мерзханов [и др.] // *Физика горения и взрыва.* — 1986. — Т. 22, № 5. — С. 43–49.

Mukas'yan, A. S. Mechanism and principles of silicon combustion in nitrogen / A. S. Mukas'yan, V. M. Martynenko, A. G. Merzhanov [et al.] // *Combust Explos*

Shock Waves. — 1986. — Vol. 22. — P. 534–560. <https://doi.org/10.1007/BF00755521>].

13. **Zakorzhevskii, V. V.** SHS of α -Si₃N₄ from fine Si powders in the presence of blowing agents / V. V. Zakorzhevskii, I. P. Borovinskaya // *Int. J. SHS.* — 2011. — Vol. 20, № 3. — P. 156–160. DOI 10.3103/S1061386211030162.

14. **Li, B.** Preparation of Si₂N₂O from fleshing combustion synthesized Si₃N₄ and silica fume / B. Li, J. H. Chen, M. W. Yan [et al.] // *M. Int. Power. — Electronics and Materials Engineering Conference (IPEMEC 2015).* — 2015. — P. 820–826. ■

Получено 19.12.18

© Т. В. Барина, В. Ю. Барин, И. Д. Ковалев, Н. И. Мухина, 2019 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



HT-CMC/10th

22–26 сентября 2019 г. Бордо, Франция

10th International Conference on High Temperature Ceramic Matrix Composites

ht-cmc10.org

**10-я МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ПО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМ КЕРАМИЧЕСКИМ
МАТРИЧНЫМ КОМПОЗИТАМ (HTCMC)**



ТЕМАТИКА:

- Расчетное моделирование, моделирование и проектирование новых материалов и процессов
- Волокна и преформы
- Интерфейсы и межфазные связи
- Инновационный дизайн, передовые технологии обработки и производства HTCMC
- Перспективные технологии производства HTCMC: трехмерная печать, лазерное спекание и др.
- Материалы для экстремальных условий:
 - сверхвысокотемпературная керамика (УНТС)
 - нанонаполненные тернарные карбиды и нитриды (МАХ-фазы)
- Термические и экологические барьерные покрытия
- Полимерная керамика и композиты (включая армированные пены)
- Углерод / углеродные композиты
- Термомеханическое поведение и производительность HTCMC
- Неразрушающий контроль и мониторинг качества керамических композитов
- Применение HTCMC
- Передовые материалы для устойчивой энергетики (включая ядерное деление и слияние, промышленные газовые турбины)



