

УДК 546.281.261

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА В АЗОТЕ

© 2019 г. Т. В. Баринава¹, *, В. Ю. Баринов¹, И. Д. Ковалев¹

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8

*e-mail: tbarinova@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 02.01.2018 г.

Исследовано влияние добавок оксалата железа $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на фазовый состав продуктов горения смесей кремния и углерода в азоте. Получены зависимости фазового состава продуктов горения от состава шихты и давления азота. Изучена микроструктура полученных порошков. Введение в шихтовые смеси SiO_2 приводит к увеличению содержания $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в продуктах горения.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, тугоплавкие соединения кремния

DOI: 10.1134/S0002337X19010020

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие кремния с азотом в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в присутствии добавок органических соединений протекает интенсивно и сопровождается выделением большого количества тепла [1]. В зависимости от условий синтеза, состава шихты и добавок можно получить композиционные порошки с различным соотношением фаз SiC , Si_3N_4 или $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [2]. Особенность реакции азотирования кремния в присутствии добавок органических соединений заключается в том, что добавки в процессе синтеза подвергаются пиролизу с образованием газообразных продуктов и углерода в виде сажи, которые препятствуют коагуляции частиц кремния в волне горения, поэтому отпадает необходимость разбавления порошка кремния конечным продуктом. В экспериментах [1] с остановкой фронта горения было показано, что образующиеся в волне горения продукты состоят из наноразмерных кристаллов различной морфологии. После окончания химической реакции происходит увеличение размера частиц в результате процессов вторичного структурообразования, сопровождающихся собирательной рекристаллизацией. Перевод реакции в газовую фазу за счет введения добавок кристаллогидрата хлорного железа в смеси кремния и оксалата аммония способствовал получению нитрида кремния в виде наноразмерных кристаллов, в том числе и поликристаллических волокон, образованных нанокристаллами различной морфологии [3].

Порошки тугоплавких соединений кремния – SiC , Si_3N_4 и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – благодаря своим отличным физико-химическим и термомеханическим свойствам, являются потенциально привлекательными материалами для получения керамики широкого спектра технических применений [4–8]].

Целью данной работы было исследование влияния добавок оксалата железа на фазовый состав продуктов горения смесей кремния и углерода в азоте.

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 130–420°C с образованием газообразных CO , CO_2 , H_2O и твердых Fe_3O_4 и Fe в виде реакционно-активных наночастиц [9, 10]. 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 получению продуктов горения в виде наноразмерных и ультрамалых частиц. Использование при синтезе материалов порошков, состоящих из наноразмерных и ультрамалых частиц, должно обеспечить однородное распределение фаз и создать возможность для моделирования микроструктуры композиционных керамик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кремний марки КРО со средним размером частиц 12 мкм, сажу марки П804Т с размером частиц от 1 до 2 мкм и $S_{\text{уд}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$, кристаллогидрат оксалата железа

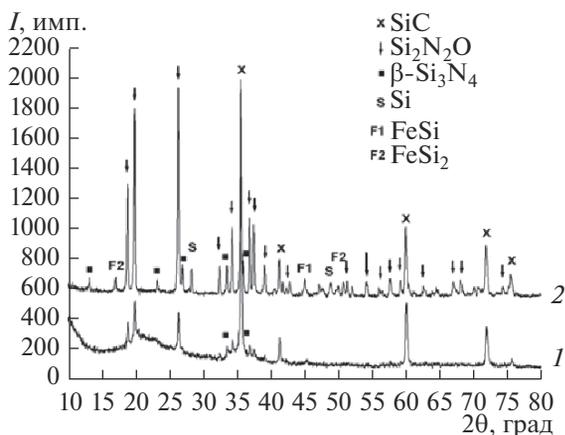


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов горения смесей $\text{Si} + 0.8\text{C} + 0.006\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Si} + 0.15\text{C} + 0.024\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) при $p_{\text{N}_2} = 7\text{ МПа}$.

$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (далее по тексту FOX). Компоненты шихты смешивали в фарфоровой ступке. Навески шихты весом до 30 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 40 и высотой до 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 $\text{CuK}\alpha$ -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).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При введении в порошок кремния 0.003 моля FOX на 1 моль Si реакция горения при давлении

азота 7 МПа проходит в самоподдерживающемся режиме с образованием плотной спеченной массы, основу которой составляла фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. В продукте также присутствовали в небольших количествах $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Присутствие в составе продуктов горения до 10% непрореагировавшего кремния свидетельствует о неполном протекании реакции. Дальнейшее повышение содержания FOX в шихте делало невозможным инициирование реакции при давлении азота до 9 МПа.

При введении FOX в смеси кремния и сажи более 0.003 моля удалось инициировать горение смесей и добиться полноты реакции. Во всех проведенных экспериментах доля непрореагировавшего кремния в продуктах горения не превышала 3%. При этом было установлено, что в исследуемых условиях организовать горение смесей кремния и сажи при отсутствии добавок FOX невозможно.

В результате СВС все продукты горения смесей кремния и сажи в присутствии добавок FOX были получены в виде цилиндрических блоков с уплотненной краевой поверхностью (толщиной до 3 мм) и рыхлой основной массой.

На рис. 1 представлены дифрактограммы продуктов горения составов $\text{Si} + 0.8\text{C} + 0.006\text{FOX}$ и $\text{Si} + 0.15\text{C} + 0.024\text{FOX}$ при 7 МПа. В первом случае (дифрактограмма 1) основным продуктом горения является SiC. При уменьшении содержания в шихте сажи и увеличении количества FOX основным продуктом горения становится $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (дифрактограмма 2). На дифрактограмме 2 прослеживаются рефлексы силицидов железа – FeSi и FeSi₂.

На рис. 2 приведены данные микроскопии для смеси $\text{Si} + 0.8\text{C} + 0.006\text{FOX}$. Видно, что продукт состоит преимущественно из двух типов кристаллов: кристаллов в виде тонких пластин неправильной формы (рис. 2б) и шаровидных образований, состоящих из кристаллов с размерами меньше 55 нм (рис. 2в).

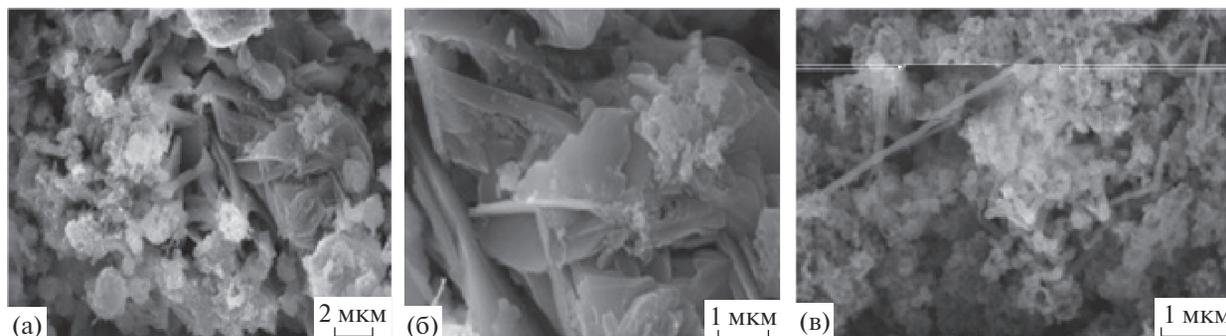
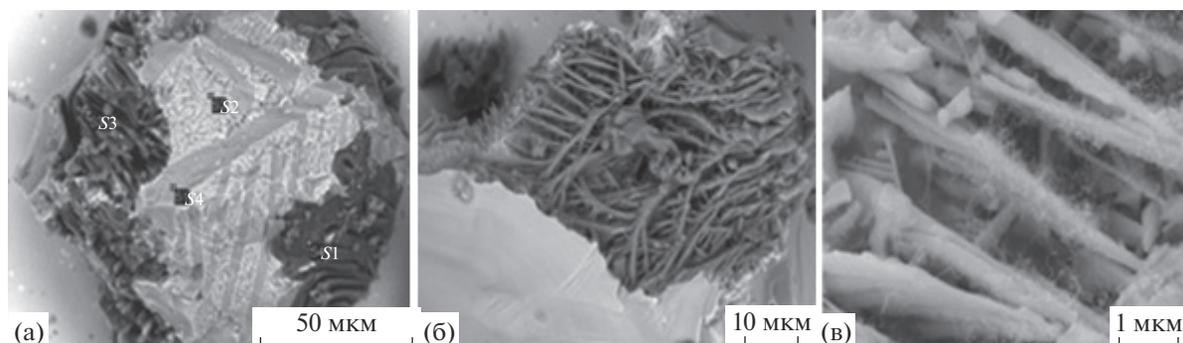


Рис. 2. Микрофотографии продуктов горения смеси $\text{Si} + 0.8\text{C} + 0.006\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: общий вид (а), пластинчатые кристаллы (б) и кристаллы шаровидных образований (в).



Спектр	C	N	O	Si	Fe	Total
S1	18.58			43.80	37.62	100.000
S2	14.65			25.54	59.81	100.000
S3		28.25	35.33	36.43		100.000
S4	25.48		3.62	69.45	1.46	100.000

Рис. 3. Поверхность частицы, образованной силицидами железа (а), и данные элементного анализа (мас. %), структура растущих с ее поверхности кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ для смеси $\text{Si} + 0.15\text{C} + 0.024 \text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (б, в).

Исследование микроструктуры образца, дифрактограмма *1* которого представлена на рис. 1, позволило выявить в составе продуктов частицы на основе FeSi и FeSi_2 . Микроструктура такой частицы и данные элементного анализа (мас. %) представлены на рис. 3а. Видно, что на поверхности частицы имеется область эвтектического расплава. Согласно диаграмме состояния системы $\text{Fe}-\text{Si}$, образование эвтектического расплава возможно при температуре 1220°C . Участки темного (S1) и светлого (S2) цветов близки по составу к FeSi и FeSi_2 , которые были идентифицированы методом РФА (дифрактограмма *1* на рис. 1). Из анализа микроструктуры можно сделать вывод, что в процессе синтеза формируется железокремниевый расплав. При его охлаждении в первую очередь выделяется FeSi , который имеет температуру плавления 1410°C , при дальнейшем понижении температуры происходит кристаллизация эвтектического состава.

По данным элементного анализа, силициды железа содержат углерод, образуя тройную фазу — железокремниевый карбид $\text{Fe}-\text{Si}-\text{C}$. Согласно [11], железокремниевый карбид $\text{Fe}-\text{Si}-\text{C}$ имеет переменный состав и в условиях синтеза находится в виде жидкой фазы. Образование $\text{Fe}-\text{Si}-\text{C}$ возможно при 1200°C :



Участвующий в реакции SiC может образоваться при температуре 1100°C [11]:



Из рис. 3а также видно, что часть поверхности частицы занята кристаллами SiC (S4) и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (S3). Рост кристаллов происходит из расплава $\text{Fe}-\text{Si}-\text{C}$, что хорошо видно из рис. 3б, где показан рост кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. На рис. 3в показана структура $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ при большем увеличении. Видно, что $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ представляет собой сложные кристаллические образования, похожие на ветви деревьев. Образование $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ методом СВС идет в две стадии [8]. Первоначально образуется Si_3N_4 . Очевидно, кристаллы Si_3N_4 растут по механизму пар—жидкость—кристалл [12], где в качестве жидкой фазы выступает расплав $\text{Fe}-\text{Si}-\text{C}$.

Как известно [13], при наличии капель жидкого металла адсорбция компонентов растущего кристалла из газовой фазы происходит преимущественно в капле жидкости, которая инициирует направленный рост кристаллов. Так как при получении $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ методом СВС достигаются высокие температуры [8, 14], упругость паров Si при этих температурах также высокая, поэтому возможно образование продуктов горения и в газовой фазе.

На рис. 4–6 представлены зависимости состава продуктов горения ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiC и Si_3N_4) от содержания в исходной шихте добавок сажи (рис. 4), FOX (рис. 5) и от давления азота (рис. 6). Анализ полученных данных показывает, что наибольшее влияние на фазовый состав продуктов горения оказывает содержание в шихте сажи и FOX . При малых количествах сажи основным компонентом в продуктах горения является $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. При увеличении количества сажи в шихте в продуктах горе-

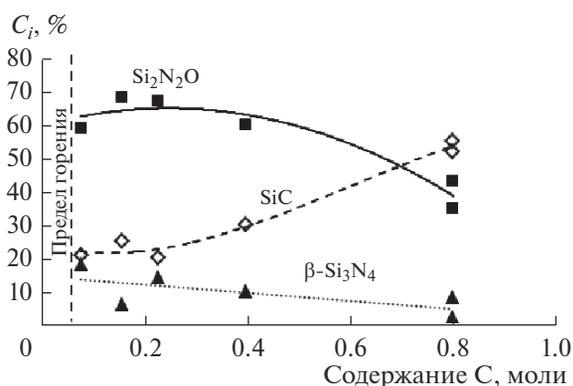


Рис. 4. Зависимость состава продуктов горения от количества в шихте сажи при $p_{N_2} = 5$ МПа и $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O = 0.024$ моля.

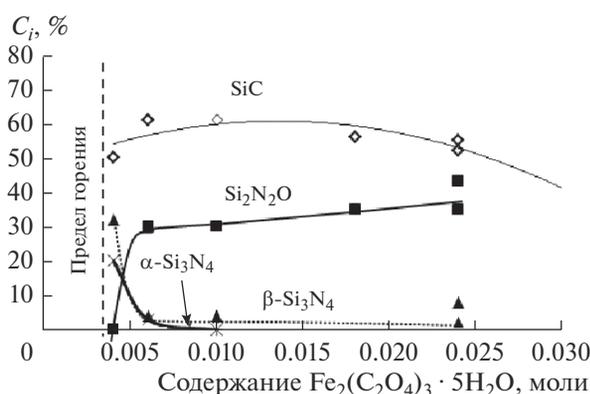


Рис. 5. Зависимость состава продуктов горения от количества в шихте $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$ при $p_{N_2} = 5$ МПа и $C = 0.8$ моля.

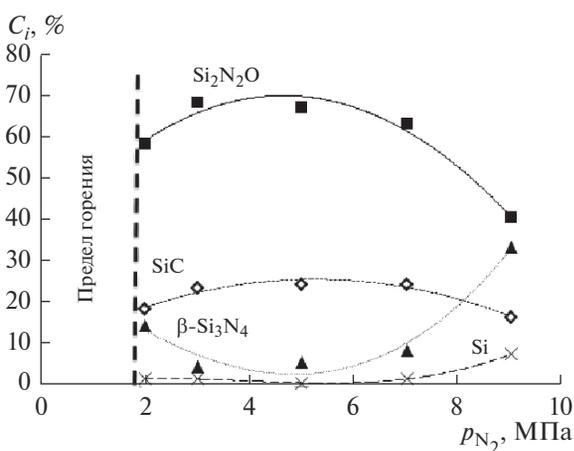
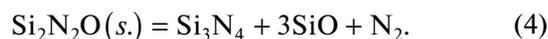


Рис. 6. Зависимость состава продуктов горения от давления азота p_{N_2} при $C = 0.16$ моля и $Fe_2(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O = 0.024$ моля.

ния растет содержание SiC, снижается содержание Si_2N_2O , на дифрактограммах практически исчезают рефлексы Si_3N_4 . С ростом содержания FOX в шихте (рис. 5) наблюдается увеличение выхода Si_2N_2O , при этом снижается доля карбида и нитрида кремния. При внесении в шихту менее 0.005 молей FOX продукт горения представляет собой смесь только SiC и Si_3N_4 . Оптимальное давление азота для получения продукта с максимальным содержанием Si_2N_2O составило 3–4 МПа. При отклонении давления азота от оптимального наблюдается снижение содержания Si_2N_2O и SiC, при этом увеличивается содержание Si_3N_4 (рис. 6). Реакция азотирования кремния с образованием Si_2N_2O протекает в фильтрационном режиме [8, 14], газообразные продукты распада FOX двигаются из области высоких температур навстречу потоку азота и препятствуют его прохождению в зону реакции. При низких давлениях азота (2 МПа) газообразные кислородсодержащие соединения преодолевают сопротивление азота и частично успевают покинуть зону реакции, поэтому в продуктах горения основными фазами являются Si_3N_4 и SiC. С ростом давления азота повышается температура горения, которая при давлении 9 МПа может превысить температуру существования фазы Si_2N_2O . Уже при температуре выше $1750^\circ C$ может происходить разложение Si_2N_2O с образованием $\beta-Si_3N_4$ по реакции [14]:



Таким образом, при увеличении давления азота (рис. 6) разложение Si_2N_2O приводит к повышению содержания $\beta-Si_3N_4$ в продуктах реакции.

Для получения методом СВС порошков с высоким содержанием Si_2N_2O обычно в состав исходной шихты вводят SiO_2 [8]. В проведенных нами экспериментах введение SiO_2 в состав исходных смесей привело к увеличению доли Si_2N_2O в составе продуктов до 75%. На рис. 7 приведены данные РФА для смесей $Si + 0.09C + 0.09SiO_2 + 0.006FOX$ (1) и $Si + 0.09C + 0.09SiO_2 + 0.024FOX$ (2). Из приведенных данных следует, что, меняя количество FOX в шихте, можно влиять на фазовый состав продуктов горения. При малых количествах FOX в смеси (рис. 7, дифрактограмма 1) основными фазами в продукте являются Si_2N_2O (46%) и $\beta-Si_3N_4$ (48%), а при увеличении содержания FOX (дифрактограмма 2) продукты горения представляют собой смесь Si_2N_2O и SiC с преимущественным содержанием Si_2N_2O . Исследование микроструктуры показало, что

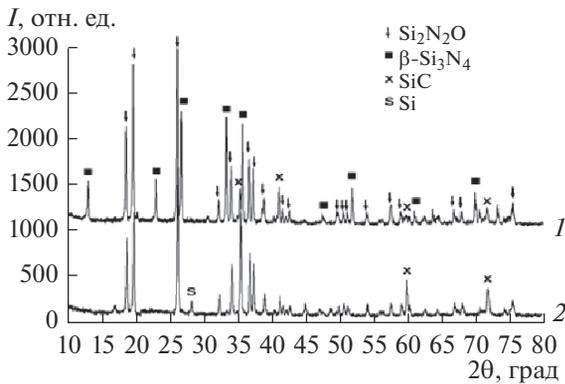


Рис. 7. Дифрактограммы продуктов горения смесей $\text{Si} + 0.09\text{C} + 0.09\text{SiO}_2 + 0.006\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (1) и $\text{Si} + 0.09\text{C} + 0.09\text{SiO}_2 + 0.024\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2) при $p_{\text{N}_2} = 7$ МПа.

введение SiO_2 приводит к огрублению и агломерации частиц продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При горении кремния в азоте в присутствии сажи и $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ получены порошки, состоящие из Si_3N_4 , SiC , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Фазовый состав продуктов горения зависит от состава шихты и давления азота. Показано, что рост кристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ может происходить из расплава Fe-Si-C . Введение SiO_2 в исходную смесь способствует увеличению доли $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в составе продуктов, но при этом наблюдается агломерация кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барина Т.В., Боровинская И.П.*, Некоторые особенности горения кремния в азоте в присутствии добавок органических соединений // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 11. С. 1169–1173. doi 10.1134/S0020168514100045
2. *Barinova T.V., Borovinskaya I.P.* Combustion of Silicon Powders Containing Organic Additives in Nitrogen Gas under Pressure: 2. Composition of Combustion Products // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2009. V. 18. № 1. P. 30–33. doi 10.3103/S1061386209010063
3. *Barinova T.V., Borovinskaya I.P., Varinov Yu.N., Kovalev I.D., Shchukin A.S.* Polycrystalline Silicon Nitride Fibers by SHS: Impact of Ammonium Acetate and Ferric Chloride Additives // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 2018. V. 27. № 2. P. 92–97. doi 10.3103/S106138621802005X
4. *Agrafiotis Ch.C., Lis J., Puszynski J.A., Hlavacek V.* Combustion Synthesis of Silicon Nitride-Silicon Carbide Composites // J. Am. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 11. P. 3214–3517.
5. *Kata D., Pumpuch R.* Combustion Synthesis of Multi-phase Powders in the Si-C-N System // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 65–70.
6. *Li X., Zhang L., Yin X.* Study on in-situ Reaction Synthesis and Mechanical Properties of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Ceramic // Ceram. Int. 2013. V. 39. P. 3035–3041. http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.082.
7. *Cheng H., Li Y., Kroke E., Herkenhoff S.* In situ Synthesis of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}/\text{Si}_3\text{N}_4$ Composite Ceramics Using Polysilyloxycarbodiimide Precursors // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 2181–2189. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.02.029.
8. *Studenikin I.A., Grachev V.V.* Synthesis of Silicon Oxynitride by Infiltration-Mediated Combustion // Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 2008. V. 17. № 4. P. 237–241. doi 10.3103/S106138620804006
9. *Шкарин А.В., Жаброва Г.М., Топор Н.Д., Кушнарев М.Я.* Термическая устойчивость и химические превращения оксалатов // Изв. Томского политехн. ин-та. 1969. Т. 199. С. 105–111.
10. *Суздаев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Матвеев В.В., Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А., Малыгин А.А., Соснов Е.А.* Иерархия строения и магнитные свойства наноструктуры оксидов железа // Рос. нанотехнологии. 2006. Т. 1. № 1–2. С. 134–141.
11. *Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.Б., Гнесин Г.Г. и др.* Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. С. 161.
12. *Kolasinski K.W.* Catalytic Growth of Nanowires: Vapor-Liquid-Solid, Vapor-Solid-Solid, Solution-Liquid-Solid and Solid-Liquid-Solid Growth // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2006. V. 10. P. 182–191. org/10.1016/j.cossms.2007.03.002
13. *Гиваргизов Е.И., Чернов А.А.* Скорость роста нитевидных кристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл и роль поверхностной энергии // Кристаллография. 1973. Т. 18. № 1. С. 147–149.
14. *Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Верещагин В.И.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамической композиции на основе нитрида кремния с использованием ферросилиция и ильменита // Стекло и керамика. 2010. № 9. С. 15–18.