

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.05

СИНТЕЗ ОКСОНИТРИДОАЛЮМОСИЛИКАТОВ (SiAlON) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© 2020 г. С. Н. Ивичева^{а, *}, Н. А. Овсянников^а, А. С. Лысенков^а, А. А. Климашин^а, Ю. Ф. Каргин^а^аИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119991 Россия

*e-mail: ivitcheva@mail.ru

Поступила в редакцию 29.05.2020 г.

После доработки 24.07.2020 г.

Принята к публикации 30.07.2020 г.

Изучены особенности синтеза сиалонов (SiAlON) в системе Si–Al–O–N, полученных обжигом при 1600–1700°C в атмосфере азота смесей различных исходных композиций, соответствующих одинаковому составу конечного продукта Si₃Al₃O₃N₅. Для синтеза β-сиалона использовали реакционные смеси на основе кристаллических нитридов кремния и алюминия и аморфных высокодисперсных гидратированных оксидов: 1) AlN + SiO₂(золь), 2) Si₃N₄ + Al₂O₃(золь), 3) AlN + Si₃N₄ + Al₂O₃(золь), полученные путем нанесения на поверхность порошков нитридов зольей на основе алкоксидов кремния или алюминия (исходя из стехиометрии β-сиалона) золь-гель методом. Установлена также возможность образования β-Si₃Al₃O₃N₅ в процессе реакционного взаимодействия при 1600°C высокодисперсных смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия – 4) (SiO₂ + Al₂O₃)(смешанный золь) – с молекулярным азотом без участия исходных нитридов. Методами термогравиметрического, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии изучено влияние исходного состава композиций с участием ксерогелей и условий синтеза на фазовый состав и морфологические особенности сиалонов, полученных в одну стадию обжига в атмосфере азота. Показано, что предполагаемые реакции образования сиалонов с участием кристаллических нитридов, ксерогелей и молекулярного азота относятся к реакциям восстановления-азотирования, в которых восстановителями являются органические продукты гидролиза алкоксидов кремния и алюминия и их пиролитического разложения в атмосфере азота.

Ключевые слова: сиалон, нитрид кремния, нитрид алюминия, тетраэтоксисилан, втор-бутоксид алюминия, золь-гель синтез, β-SiAlON

DOI: 10.31857/S0044457X20120053

ВВЕДЕНИЕ

К сиалонам (SiAlON) относится большая группа материалов на основе четверных и пятерных оксонитридоалюмосиликатов в системах Si–Al–O–N и M–Si–Al–O–N, где возможными металлами (M) являются Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Y и редкоземельные элементы. Система Si–Al–O–N характеризуется образованием β-SiAlON [1–5], представляющего собой твердый раствор на основе β-Si₃N₄ (пр. гр. *P6₃/m*) состава Si_{3–x}Al_xO_xN_{4–x}, в котором Si и N замещены эквивалентным количеством Al и O (до 67 мол. % Al₂O₃ при 1750°C и 78 мол. % при 1850°C [3]). Поскольку элементарная ячейка β-сиалона содержит две формульные единицы, состав фазы описывается общей формулой Si_{6–x}Al_xO_xN_{8–x}, где x принимает значения от 0 до ~4.2. Наряду с β-SiAlON в четверной системе Si₃N₄–SiO₂–AlN–Al₂O₃ [1, 2, 6] образуются и другие фазы сиалонов различного состава и кристаллического строения. O'-SiAlON является твердым раствором на основе оксонитрида крем-

ния Si₂ON₂ с общей формулой Si_{2–x}Al_xO_{1+x}N_{2–x}, где x = 0–0.3 [7] (пр. гр. *Cmc2₁*). X-SiAlON представляет собой фазу с относительно узкой областью гомогенности на основе соединения состава Si₁₂Al₁₈O₃₉N₈ [8]. По данным [9], X-SiAlON имеет триклинную элементарную ячейку с параметрами a = 9.69, b = 8.56, c = 11.21 Å, α = 90.0°, β = 124.4°, γ = 98.5° и точным составом, близким к Si₃Al₆O₁₂N₂. В области, прилегающей к AlN, в системе образуется ряд твердых растворов с постоянным отношением металлов к неметаллам M_xX_{1+x} (M = Al, Si; X = N, O) при x = 4, 5, 6, 7, 9, 11. Эти соединения являются упорядоченными политипами на основе структуры типа вюрцита AlN и представляют собой слоистые структуры с символами Рамсделла (Ramsdell) 8H (SiAl₃O₂N₃), 15R (SiAl₄O₂N₄), 12H (SiAl₅O₂N₅), 21R (SiAl₆O₂N₆), 27R (SiAl₈O₂N₈), 2H^δ [4, 6, 10, 11]. При температуре 1800°C и давлении 13 ГПа β-SiAlON, состав которого Si₂AlON₃ отвечает β-Si_{3–x}Al_xO_xN_{4–x} при x = 1,

превращается в кубическую форму, называемую γ -SiAlON или c -SiAlON со структурой типа шпинели (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) [12].

Состав α -SiAlON отвечает формуле $M_mSi_{12-(pm+n)}Al_{(pm+n)}O_nN_{16-n}$ (для иона металла M^{p+} , m и n – независимые переменные) и соответствует образованию твердых растворов со структурой типа α - Si_3N_4 (пр. гр. $P\bar{3}1c$) при добавлении металла M в систему Si–Al–O–N [1, 13].

В зависимости от типа спекающих добавок материалы на основе сиалонов применяются в качестве высокотемпературной конструкционной керамики и коррозионно-устойчивых материалов [14, 15], а при легировании сиалонов редкоземельными элементами – в качестве люминофоров, перспективных материалов для применения в светодиодных источниках белого света и сцинтилляторов [16–19].

Для синтеза сиалонов применяют различные методы [1–3]: восстановительное азотирование, карботермическое восстановление-азотирование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС [20]), твердофазные реакции, плазмохимический синтез [21], различающиеся условиями процесса спекания (температура, продолжительность, давление, состав атмосферы). В качестве исходных компонентов используют разное исходное синтетическое и природное сырье: нитриды кремния и алюминия, оксиды, каолиниты, алюминиевые шлаки, отходы алюминиевого производства и обогащения углей [22], промышленные металлические порошки и другие материалы, которые подвергаются тщательной подготовке, активации поверхности, тонкому помолу и широкому спектру методов консолидации и активации порошковых материалов и условий обработки. В частности, получение оксонитридной керамики азотированием подразумевает сжигание сверхтонких порошков металлов в азоте [23] или в присутствии аммиака и остается весьма дорогостоящим методом для керамического производства. Процессы азотирования оксидов подразумевают реакцию карботермического восстановления-азотирования. Известны способы использования композиций с участием ксерогелей кремнезема и оксида алюминия при получении нитридов и Ca– α -SiAlON [24, 25], в основе которых лежит реакция восстановления-азотирования оксида алюминия (реакция Серпека) [26]: $Al_2O_3 + 3C + N_2 \rightarrow 2AlN + 3CO\uparrow$. Одним из основных недостатков карботермического восстановления-азотирования является необходимость равномерного распределения углеродной составляющей и удаления избыточного углерода, непрореагировавшего в процессе синтеза, отжигом на воздухе.

Получение керамики на основе сиалонов обусловлено необходимостью применения высоких температур (1700–2000°C) для образования жид-

кой фазы, способствующей увеличению степени уплотнения и получению керамики с низкой пористостью (или беспористых), которое осложняется склонностью нитридов и оксонитридов к разложению при высоких температурах. Поэтому актуальным остается поиск новых способов синтеза сиалонов с привлечением исходных компонентов различной химической природы (нитридов, оксидов, гидроксидов, солей) с целью снижения температур получения керамических композиционных материалов и интенсификации процесса. Представляет интерес использование методов, позволяющих получить исходные для синтеза вещества с повышенной реакционной способностью и высокой дисперсностью путем нанесения на кристаллические нитриды кремния или алюминия продуктов гидролиза алкоксидов кремния и алюминия исходя из стехиометрии сиалона.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей синтеза β -сиалона состава $Si_3Al_3O_3N_5$ обжигом в атмосфере азота в идентичных условиях смесей разных исходных компонентов: нитрида кремния, нитрида алюминия и смеси нитридов кремния и алюминия с нанесением на частицы нитридов соответствующего оксида кремния или алюминия, полученных из алкоксидов металлов золь-гель методом. Кроме того, исследована возможность образования оксонитрида (β -сиалона) в процессе реакционного взаимодействия высокодисперсных смешанных ксерогелей из алкоксидов кремния и алюминия с молекулярным азотом без участия исходных нитридов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов β -сиалона расчетного состава $Si_3Al_3O_3N_5$ обжигом в атмосфере азота использовали четыре различные реакционные смеси: 1) $3AlN + 3SiO_2$ (золь) (условное обозначение SiAlON-I); 2) $Si_3N_4 + 1.5Al_2O_3$ (золь) (SiAlON-II); 3) $AlN + Si_3N_4 + Al_2O_3$ (золь) (SiAlON-III); 4) $(3SiO_2 + 1.5Al_2O_3)$ (смешанный ксерогель) (SiAlON-IV). При этом предполагали, что для образования в реакционных смесях 1, 2 и 4 фазы β - $Si_3Al_3O_3N_5$ дополнительный азот будет обеспечен из газовой фазы (синтез в атмосфере азота). Следует отметить, что молекула азота крайне прочна, и диссоциация молекул азота для заявленных реакций азотирования даже при температурах эксперимента 1600–1700°C без специальных активирующих процесс добавок теоретически невозможна [27]. Состав исходной реакционной смеси 3 соответствует стехиометрии β -сиалона и не требует при твердофазном взаимодействии участия избыточного азота. Для интенсификации гетерогенных реакций необходима высокая удельная поверхность частиц и активация молекул реагентов на поверхности раздела. Интенсификация ге-

терогенных реакций достигалась за счет нанесения на частицы нитридов высокодисперсных оксидов золь-гель синтезом. Для удаления из реакционной зоны газообразных продуктов реакции и создания одинаковых условий синтеза сиалонов из разных композиций азот подавали в существенном избытке, а для сопоставимости полученных результатов – с одинаковой скоростью продувки.

В качестве исходных компонентов использовали порошки нитридов кремния и алюминия, синтезированные методом СВС (ИСМАН, Черноловка). Порошок Si_3N_4 (N – 37.2%, основные примеси: O – 1.64%, Fe – 0.023%) содержит $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 > 95\%$, удельная поверхность – 8.2 м²/г. Нитрид алюминия AlN (N – 33.0 мас. %, примеси O – $\leq 1.2\%$, Fe – $\leq 0.1\%$, C – $\leq 0.05\%$), содержание основного вещества $\geq 96\%$, удельная поверхность порошка – 5.0 м²/г.

Для приготовления золь-гелей использовали алкоголяты кремния и алюминия: тетраэтоксисилан (ТЭОС) чистотой $>98\%$ фирмы “Merck” и свежеприготовленный втор-бутоксид алюминия, полученный взаимодействием металлического алюминия с бутиловым спиртом в присутствии катализатора (соединения галлия), этиловый, изопропиловый спирты, минеральные (соляная или азотная) кислоты, которые контролировали скорость полимеризации в золях на основе алкоксидов кремния и алюминия.

Для выявления влияния катализатора на процесс полимеризации в золях и образование конечного продукта расчетные количества оксидов кремния или алюминия добавляли в реакционные смеси в виде двух видов золь-гелей: нейтральных или кислых. Условное обозначение золь-гелей на основе тетраэтоксисилана – SolSi, на основе втор-бутоксид алюминия – SolAl, смешанные золи на основе ТЭОС и алкоксид алюминия – SolSiAl, нейтральные золи обозначены рН 7, кислые – рН 2. Применение кислых золь-гелей было обусловлено последующей возможностью введения в реакционную смесь и состав золь-гелей различных спекающих или легирующих добавок.

Гелирование золь-гелей, содержащих гидратированные частицы $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, на порошках AlN и Si_3N_4 соответственно осуществляли на воздухе. Старение золь-гелей происходило при комнатной температуре, предварительной термической обработки с целью удаления воды, спиртов, кислот и других продуктов гидролиза ТЭОС или втор-бутоксид алюминия после нанесения на соответствующий нитрид не проводили. Сушку при комнатной температуре осуществляли до сыпучего состояния. Обжиг порошков полученных композитов из нитридов и ксерогелей кремния и алюминия проводили в корундовых тиглях

в печи с графитовым нагревателем в атмосфере азота при температурах 1600–1700°C.

Для идентификации фазового состава исходных порошков нитридов Si_3N_4 и AlN и продуктов обжига после нанесения кремнезоль-гелей и алюмосоль-гелей использовали рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр XRD 6000 Shimadzu, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$). Идентификацию осуществляли с использованием пакета программ WinXpov [28]. Синхронный термический анализ проводили на термоанализаторе STA 409 Luxx Netzsch в интервале температур от комнатной до 1450°C в режимах ТГ/ДТА, совмещенном с квадратным масс-спектрометром. Скорость нагревания 10 град/мин, масса навески ~100 мг, рабочая атмосфера съемки – азот. Морфологические особенности образцов изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах NVision40 и Tescan Vega II SBU. Измерение площади удельной поверхности и пористости образцов проводили на анализаторе TriStar 3000 методом физической сорбции азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Интерес к алкоголятам алюминия и кремния в процессе синтеза сиалонов связан прежде всего с использованием продуктов их гидролиза для получения чистых (по химическому и фазовому составу) и активных высокодисперсных оксидов. Полученные с применением алкоксотехнологий оксиды отличаются по характеристикам от традиционных кристаллических оксидов и аморфных гидроксидов, полученных методом соосаждения, а варьированием условий гидролиза можно влиять на фазовый состав, распределение в объеме и дисперсность реакционной смеси [29, 30]. Использование свежеприготовленных золь-гелей из алкоксидов кремния и алюминия позволяет более равномерно распределять по поверхности зерен нитридов оксидную составляющую и вводить различные легирующие, например спекающие или люминесцентные, добавки в состав конечного материала и керамики [19]. Температуры фазовых переходов золь-гель продуктов обычно имеют другие значения по сравнению с кристаллическими оксидами и могут способствовать синтезу и спеканию керамических образцов при более низких температурах. Эти и ряд других соображений обусловили применение продуктов гидролиза алкоголятов кремния и алюминия в качестве оксидной составляющей в смесях с нитридами кремния и алюминия для синтеза сиалонов.

Условия образования сиалонов из смесей I–IV исходных порошков нитридов с нанесенными на них золями и смешанных ксерогелей определяли по данным термогравиметрического (ДСК–ТГ) анализа в атмосфере азота и РФА. Предполагае-

мые процессы азотирования регистрировали по изменению массы образцов на ТГ-кривых. Эксперименты проводили в корундовых тиглях со скоростью нагревания 10 град/мин до температуры 1450°C в токе азота с расходом 20–50 мл/мин. Термический анализ исходных порошков нитридов с нанесенными на них золями проводили после разных этапов обработки: 1 – после полимеризации и старения зольей на кристаллических нитридах при комнатной температуре; 2 – после термообработки (сушки) до 300°C на воздухе с целью снижения количества воды и продуктов гидролиза в реакционных смесях для спекания; 3 – после термообработки исходных смесей до 550°C в атмосфере азота также с целью снижения летучих ингредиентов реакции гидролиза. Разные условия термической обработки ксерогелей обусловлены тем, что после предварительной сушки образцов на воздухе при неизотермическом (до 1450°C) и изотермическом (1600–1700°C) обжиге, по данным РФА, могли образоваться алюмосиликаты (муллит и др.), а не сиалоны, т.е. процесс азотирования был затруднен. Можно предположить, что в отсутствие предварительной сушки на воздухе обжиг в атмосфере азота исходных смесей нитридов и зольей, содержащих продукты гидролиза алкоксидов Si и Al, препятствует гидролитическому окислению, снижению дисперсности нанесенных гидроксидов, сохраняя тем самым высокую активность и удельную поверхность реагентов. Кроме того, пиролиз органических продуктов гидролиза алкоксидов металлов в атмосфере азота, вероятно, способствует образованию восстановительной среды и активации поверхности кристаллических нитридов и аморфных гидратированных оксидов кремния и алюминия или молекул азота, инициируя процессы азотирования и формирования целевого продукта (сиалона).

Основная потеря массы для всех реакционных исходных композиций (I–IV), обусловленная дегидратацией и удалением продуктов гидролиза алкоксидов в нейтральных золях, по данным ТГ-анализа, наблюдается в основном до 300–350°C, в кислых золях – до 550°C и может составлять до 50%. Уменьшение массы образцов происходит в несколько стадий: для I-й серии (SiAlON-I) независимо от pH золя – в две стадии; для II-й серии (SiAlON-II) отмечены четыре ступени; для III-й серии (SiAlON-III) – или плавное понижение массы навески при использовании нейтральных зольей SolAl, или три ступени уменьшения массы для кислого золя. Для SiAlON-IV также характерно двухступенчатое уменьшение массы навески при использовании кислых зольей. Термограммы исследованных образцов, приготовленных на основе кислых зольей, представлены на рис. 1. Эндотермические эффекты при температурах ~100–130°C на ДТА-кривых смесей 1–4 соответствуют дегидратации образцов. Серии последующих экзотермиче-

ских эффектов, сопряженных с потерей массы, свидетельствуют о разложении органической компоненты дисперсионных жидкостей ксерогелей и удалении продуктов гидролиза алкоксидов кремния или алюминия и кислотных радикалов. Следует отметить, что для образцов II-й серии (SiAlON-II), где на нитрид кремния наносится золь на основе алкоксида алюминия, экзотермический эффект, связанный с пиролизом органики, наиболее выражен, т.е. реакция горения органики в присутствии оксида алюминия идет более эффективно. Образование кристаллических фаз оксонитридоалюмосиликатов для SiAlON-I, SiAlON-II, SiAlON-III наблюдается при температурах 1100–1200°C и обусловлено приростом массы за счет процессов азотирования. На ТГ-кривых образцов SiAlON-IV существенного прироста массы не замечено, что может быть обусловлено азотированием при более высоких температурах.

Таким образом, по термогравиметрическим данным, формирование сиалонов происходит в несколько стадий: дегидратация исходных смесей, горение с выделением продуктов распада органических соединений в атмосфере азота и формирование или зарождение кристаллических фаз. Экзотермический эффект на кривых ДТА при 1100–1200°C сопровождается заметным увеличением массы, которое свидетельствует о начале процесса азотирования и формировании оксонитридов. Наиболее явно он проявляется для образцов, в которых использовали нитрид алюминия, т.е. в смесях SiAlON-I и SiAlON-III (например, для SiAlON-I, рис. 2).

Для исходных образцов на основе Si₃N₄ (для SiAlON-II) помимо экзоэффектов при 230–250°C, связанных, очевидно, с разложением органических продуктов гидролиза, регистрируется слабый экзоэффект при ~500–550°C (рис. 3), сопряженный с небольшой потерей массы навески. Для сравнения проведен изотермический отжиг исходных смесей SiAlON-I и SiAlON-II при 550°C в атмосфере азота. Дифрактограммы образцов SiAlON-I и SiAlON-II, полученных прокаливанием в атмосфере азота при температуре 550°C (изотермическая выдержка), приведены на рис. 4. На рентгенограмме смеси I на основе AlN и кремнезоля (SolSi) помимо кристаллического нитрида алюминия регистрируется аморфная фаза SiO₂ (гало со смещением центра тяжести в сторону кристобаллита). В образце на основе нитрида кремния и алюмосоля (SolAl), по данным РФА, присутствует смесь α- и β-фаз нитрида кремния, однако соотношение α/β-фаз несколько отличается от исходного Si₃N₄, в котором количество β-Si₃N₄ не превышает 5%, при этом рентгеноаморфная фаза оксида алюминия не регистрируется.

Фазовый состав сиалонов (SiAlON-I, SiAlON-II, SiAlON-III, SiAlON-IV) после обжига в атмосфере

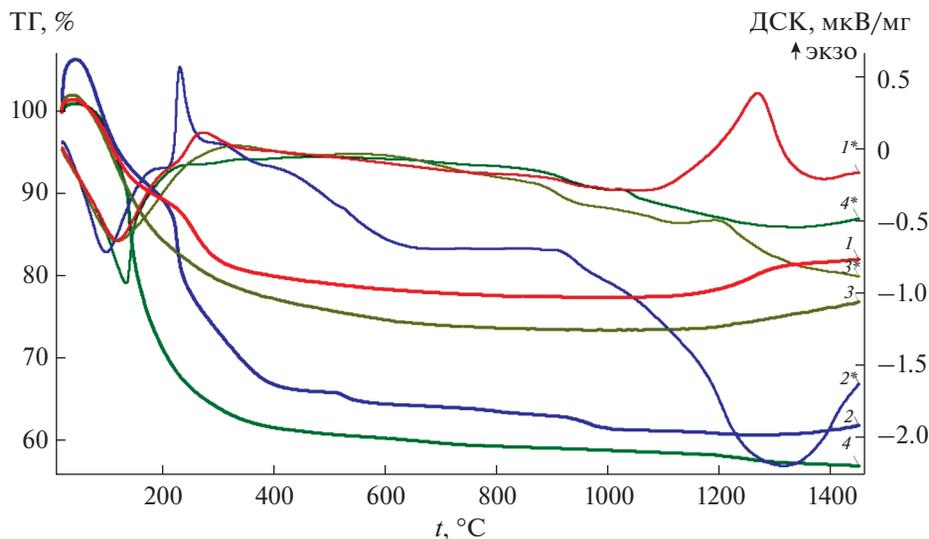


Рис. 1. Кривые ТГ и ДСК реакционных смесей SiAlON в атмосфере азота для кислых золей: 1–4 – кривые потери массы для SiAlON-I, SiAlON-II, SiAlON-III, SiAlON-IV соответственно, 1*–4* – кривые ДСК.

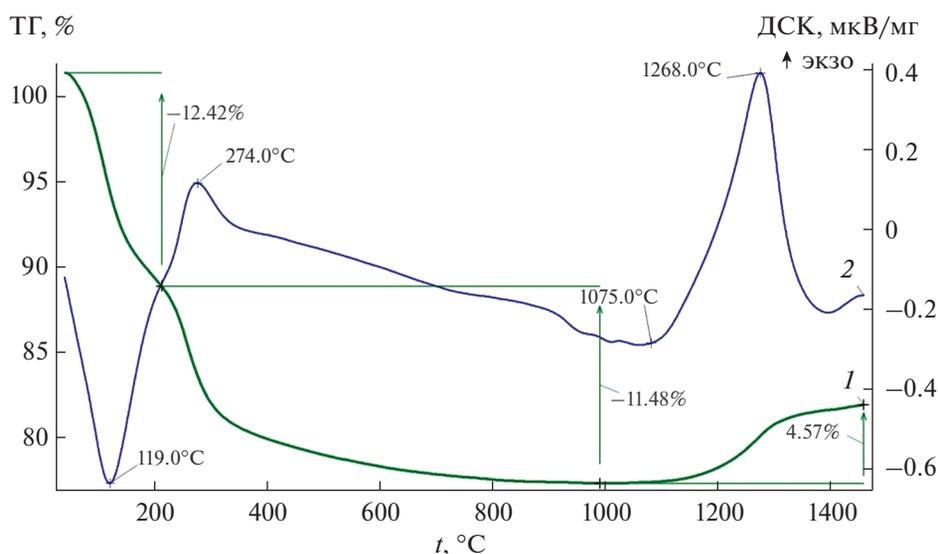


Рис. 2. Результат термического анализа исходной смеси AlN + SolSi для SiAlON-I в атмосфере азота: 1 – кривая изменения массы, 2 – кривая ДСК.

ре азота при температурах обжига 1600–1700°C, по данным РФА, приведен в табл. 1. Следует отметить, что получить однофазные образцы β -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$) не всегда удастся. Согласно фазовой диаграмме Si_3N_4 –AlN– SiO_2 – Al_2O_3 [2], при смещении состава образца в сторону избытка AlN фаза β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ сосуществует с политипом 15R, а при отклонении в сторону SiO_2 – с X-SiAlON. В зависимости от исходного состава смеси (I–IV), pH среды золя, длительности обжига при максимальной температуре образца, по данным РФА, могут быть представлены разными кристалличе-

скими типами сиалонов. На рис. 5–7 видно, что образцы кроме ожидаемой фазы β -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ [36-1333]) с гексагональной кристаллической структурой могут содержать “примесные” фазы исходных веществ, промежуточных фаз или других сиалонов.

Так, в образцах SiAlON-I с нейтральными зольями (SolSi, pH 7) увеличение времени выдержки при 1600°C с 2 до 3 ч приводит к появлению вместо промежуточной J-фазы ($\text{Si}_6\text{Al}_{10}\text{O}_{21}\text{N}_4$) моноклинной фазы X-сиалона ($\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_9\text{N}_8$). При повышении температуры обжига до 1650°C (2 ч) наряду с

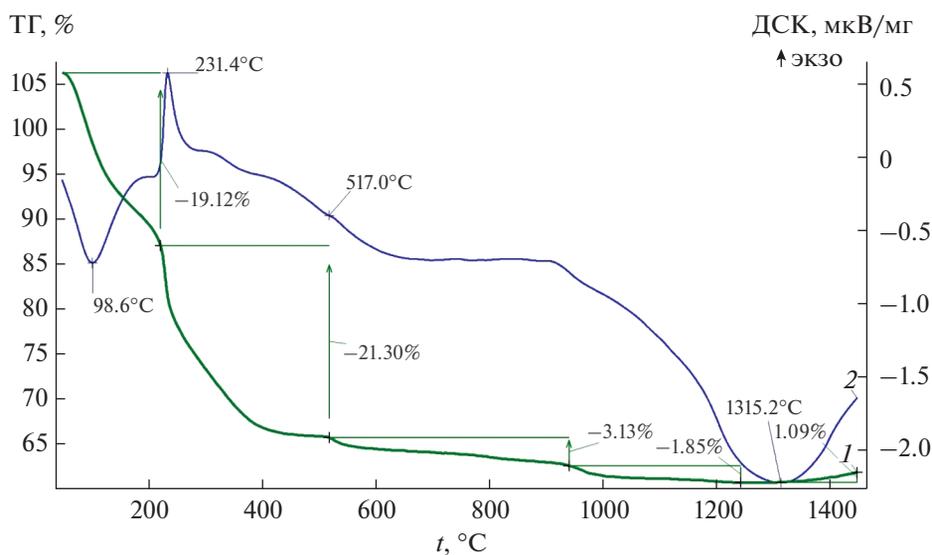


Рис. 3. Результат термического анализа SiAlON-II в атмосфере азота: 1 – кривая изменения массы, 2 – кривая ДСК.

β -SiAlON регистрируется “примесный” нитрид алюминия, что указывает на изменение исходного состава и соотношения Si/Al. Для SiAlON-I (SolSi, pH 2) увеличение времени обжига приводит к образованию помимо β -SiAlON ($\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$) орторомбической O' -фазы на основе оксинитрида кремния, а повышение температуры до 1650°C – примеси политипа 15R. На рис. 5 показано изменение фазового состава SiAlON-I (pH 7) в зависимости от температуры обжига.

В образцах SiAlON-II из нейтральных и кислых золь (SolAl) после обжига при 1600°C в течение 2 ч помимо β - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ фиксируется α - Si_3N_4 [09-0250], т.е. превращение $\alpha \rightarrow \beta$ исходного α - Si_3N_4 не происходит полностью. При увеличе-

нии времени выдержки и температуры обжига образцов SiAlON-II образуются однофазные сиалоны: при температуре обжига 1650°C и использовании нейтральных золь (SolAl, pH 7) образуется $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ [42-0160] (15R-политип), а при нанесении кислых золь (SolAl, pH 2) – $\text{SiAl}_6\text{O}_2\text{N}_6$ [53-1012] (21R-политип). Фазовый состав образцов после обжига при 1600 и 1650°C представлен на рис. 6. Изменение состава исходной смеси ($\text{Si}_3\text{N}_4 : 1.5\text{Al}_2\text{O}_3$) и сдвиг фигуративной точки в сторону избытка AlN говорят о вероятном образовании летучих соединений кремния, например SiO, которые могли образоваться при разложении исходного Si_3N_4

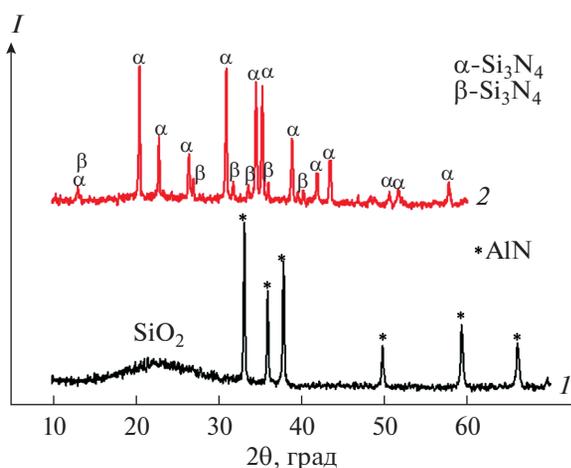


Рис. 4. Дифрактограммы SiAlON-I (1) и SiAlON-II (2) после отжига исходных порошков при 550°C в атмосфере азота.

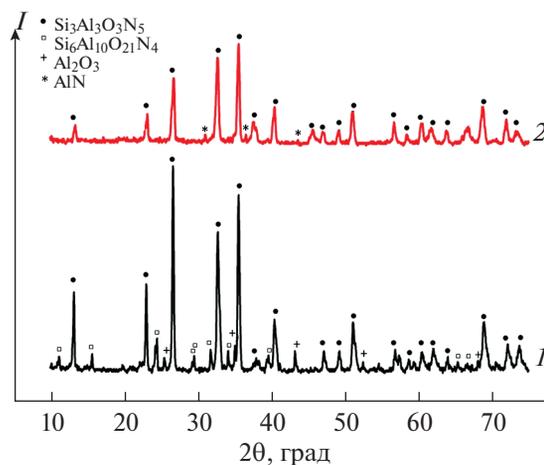


Рис. 5. Фазовый состав порошков SiAlON-I, синтезированных с использованием нейтральных золь кремнезема; 1 – обжиг в течение 2 ч в атмосфере азота при 1600°C ; 2 – обжиг при 1650°C .

Таблица 1. Фазовый состав образцов сиалонов (SiAlON-I, SiAlON-II, SiAlON-III, SiAlON-IV) в зависимости от условий синтеза в атмосфере азота

| Образец | Исходный состав | Исходные компоненты | Условия обжига (температура, длительность выдержки при t_{\max}), фазовый состав (карточка PDF-2) | | |
|------------|--|---|--|---|--|
| | | | 1600°C, 2 ч | 1600°C, 3 ч | 1650°C, 2 ч |
| SiAlON-I | 3AlN + 3SiO ₂ (золь) | AlN, SolSi, рН 7 | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон), Si ₆ Al ₁₀ O ₂₁ N ₄ [36-0832] (промежуточная фаза) ≤ 10% | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] ~ 60% (β-сиалон), Si ₆ Al ₆ O ₉ N ₈ [34-0719] (моноклинная X-фаза) | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон), AlN [65-0841] ≤ 10% |
| | | AlN, SolSi, рН 2 | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] ~ 75% (β-сиалон), Si ₆ Al ₁₀ O ₂₁ N ₄ [36-0832] Al ₂ O ₃ [10-0173] < 10% | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] ~ 50% (β-сиалон), Si ₆ Al ₁₀ O ₂₁ N ₄ [36-0832] Si _{1,8} Al _{0,2} O _{1,2} N _{1,8} [40-0672] (орторомбическая, O'-фаза на основе Si ₂ N ₂ O) | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон), Si-Al-O-N [32-0026] (политип 15R) |
| SiAlON-II | Si ₃ N ₄ + 1.5Al ₂ O ₃ (золь) | α-Si ₃ N ₄ , SolAl, рН 7 | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон), α-Si ₃ N ₄ [09-0250] ~ 30%, Al ₂ O ₃ [10-0173] | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон), α-Si ₃ N ₄ [09-0250], Al ₂ O ₃ [10-0173] | SiAl ₄ O ₂ N ₄ [42-0160] ~ 100% (политип 15R) |
| | | α-Si ₃ N ₄ , SolAl, рН 2 | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон), α-Si ₃ N ₄ [09-0250] следы | Si-Al-O-N [32-0026] (политип 15R), Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ (36-1333) (β-сиалон), α-Si ₃ N ₄ [09-0250], SiAl ₄ O ₂ N ₄ (42-0160) (политип 15R) | SiAl ₆ O ₂ N ₆ [53-1012] ~ 100% (политип 21R) |
| SiAlON-III | Si ₃ N ₄ + AlN + Al ₂ O ₃ (золь) | α-Si ₃ N ₄ , AlN, SolAl, рН 7 | Si-Al-O-N [32-0026] (политип 15R), Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон), α-Si ₃ N ₄ [09-0250] следы | Si-Al-O-N [32-0026] (политип 15R), Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон) (β-сиалон) | SiAl ₄ O ₂ N ₄ [42-0160] ~ 100% (политип 15R) |
| | | α-Si ₃ N ₄ , AlN, SolAl, рН 2 | α-Si ₃ N ₄ [09-0250], AlN [65-3409], Si-Al-O-N [32-0026] – только начал образовываться | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон), SiAl ₄ O ₂ N ₄ [42-0160] (политип 15R) | SiAl ₆ O ₂ N ₆ [53-1012] ~ 100% (политип 21R) |
| SiAlON-IV | 3SiO ₂ + 1.5Al ₂ O ₃ (сменный золь) | SolSiAl, рН 2 | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон) Al ₂ O ₃ [10-0173] ≤ 10% | 1700°C, 2 ч Si ₆ Al ₆ O ₉ N ₈ [34-0719] (моноклинная, X-фаза) или Si ₃ Al ₆ O ₁₂ N ₂ (42-0166) (триклинная, X-фаза) | Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ [36-1333] (β-сиалон) Al ₂ O ₃ [10-0173] ~ 10% |

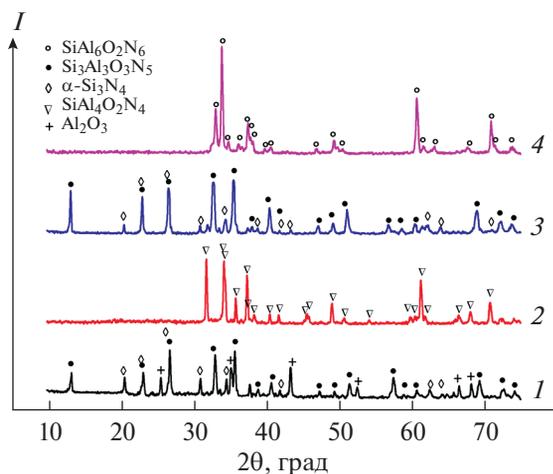


Рис. 6. Фазовый состав порошков SiAlON-II в зависимости от pH золя и температуры обжига: 1 и 2 – обжиг при 1600 и 1650°C соответственно с использованием нейтральных золь SolAl, pH 7; 3 и 4 – обжиг при 1600 и 1650°C с использованием кислых золь SolAl, pH 2.

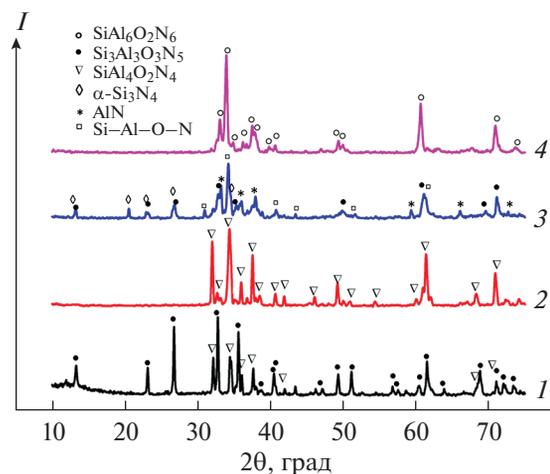


Рис. 7. Фазовый состава порошков SiAlON-III, приготовленных с использованием нейтральных (1 и 2) и кислых золь кремнезема (3 и 4), после обжига при 1600 (1, 3) и 1650°C (2, 4).

или образующегося сиалона при увеличении температуры обжига.

В SiAlON-III при увеличении времени обжига исчезают следы нитридов (AlN и Si₃N₄) и помимо β-сиалона появляется политип 15R. Для SiAlON-III также наблюдается заметное влияние pH исходного золя на фазовый состав конечного продукта: при использовании кислого золя (SolAl, pH 2) при повышении температуры обжига политип сиалона меняется на 21R, т.е. состав смещается в направлении AlN. Фазовый состав образцов SiAlON-III для разных температур обжига и pH золя исходных смесей показан на рис. 7.

Смешанные ксерогели (SolAlSi, pH 2) для SiAlON-IV готовили только при использовании кислых золь. Обжиг высокодисперсного смешанного ксерогеля SiAlON-IV проводили при температурах 1600, 1650 и 1700°C. При 1600 и 1650°C образуется β-сиалон в смеси с корундом, т.е. фиксируется некоторый недостаток в стехиометрическом составе в отношении кремния. При увеличении температуры обжига образуются моноклинная и триклинная фазы X-сиалона.

Влияние состава исходных компонентов, pH среды, концентрации и температуры обжига на морфологию частиц порошков можно проследить с помощью СЭМ. Микрофотографии порошков сиалонов I–III, полученных при температурах обжига 1600 и 1650°C и разных pH золь, приведены на рис. 8. Видно, что спеки SiAlON-I, полученные на основе нитрида кремния и кислого золя (SolSi, pH 2), образованы плотными сростками (1–20 мкм) достаточно крупных частиц неправильной формы, изменяющейся при

увеличении температуры (рис. 8а, 8б). Морфология частиц SiAlON-II, полученных на основе нитрида кремния и алюмозоля α-Si₃N₄ + SolAl (pH 2) при 1600 и 1650°C (рис. 8в, 8г), изменяется с хорошо огранных объемных кристаллов длиной 200–800 нм на кристаллы пластинчатой формы (размерами 3–5 мкм), что связано, очевидно, с изменением фазового состава образца, согласно рис. 6, при увеличении температуры обжига. Морфология частиц SiAlON-III (α-Si₃N₄ + AlN + SolAl), полученных на основе нитрида кремния, нитрида алюминия и алюмозоля при одинаковых условиях обжига 1650°C, в зависимости от pH золя приведена на микрофотографиях (рис. 8д, 8е) – частицы сиалона имеют пластинчатый габитус, хотя форма их различается.

На рис. 9 показана морфология наночастиц исходного высокодисперсного смешанного ксерогеля (SolAlSi, pH 2), высушенного при комнатной температуре, и частиц SiAlON-IV при различных режимах обжига. Исходный порошок (рис. 9а) состоит из наночастиц округлой формы размером от 20 до 50 нм, образующих более крупные агломераты. Площадь удельной поверхности синтезированного порошка смешанного ксерогеля, по данным BET, составила ~200 м²/г. На рис. 9б–9г отчетливо видна трансформация сферических наночастиц в прочные агломераты из сросшихся хорошо огранных кристаллов при разных температурах обжига. После обжига при 1600°C агломераты сложены кристаллическими стержнями среднего сечения 1 мкм и длиной 2–4 мкм с квадратным или шестигранным сечением и пластинами толщиной 200–300 нм и длиной 2–4 мкм (рис. 9б). В образце, отожженном при 1650°C, в общей массе припекшихся частиц видна большая

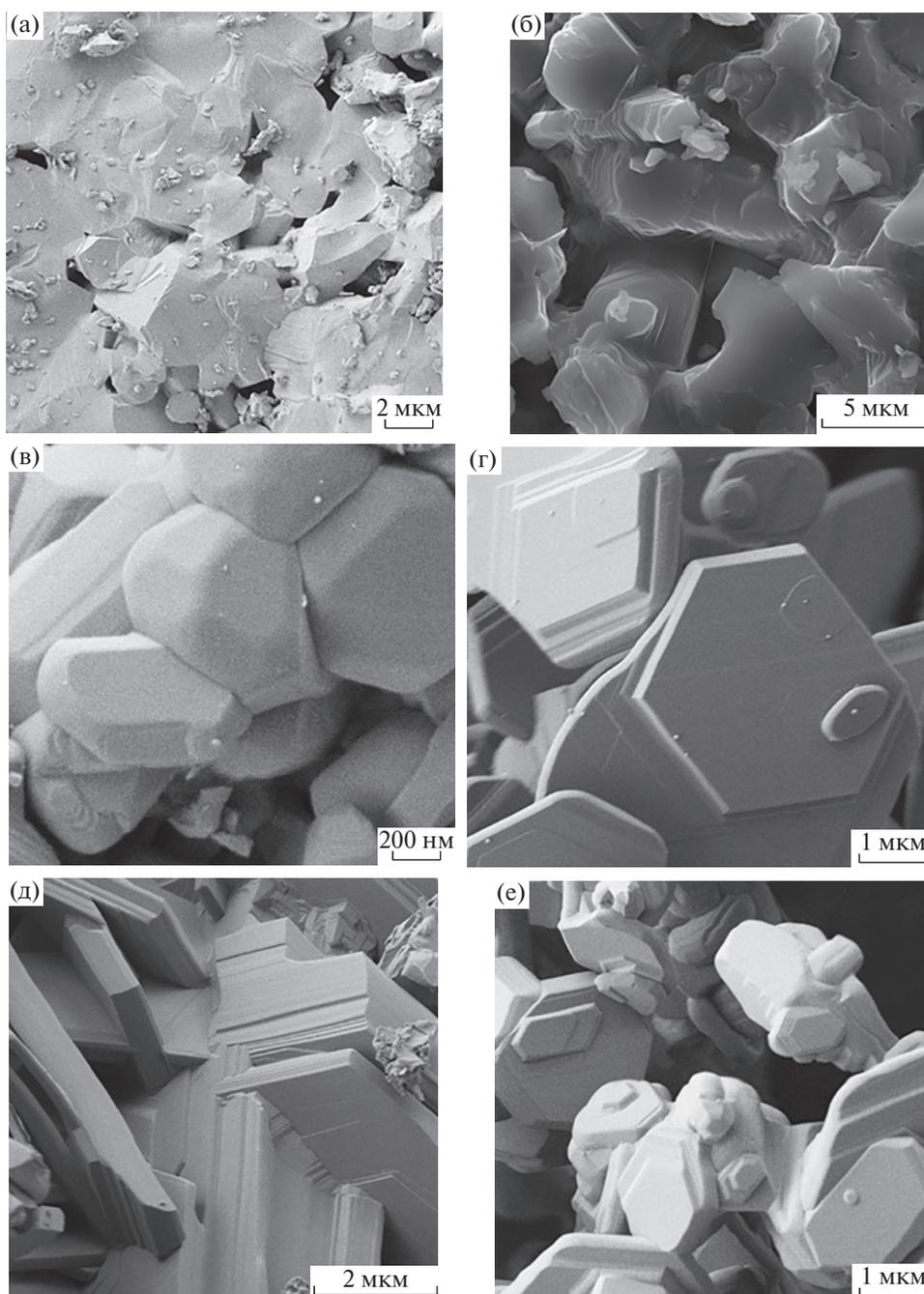


Рис. 8. Морфология частиц порошков сиалонов: SiAlON-I, полученных на основе нитрида кремния и кислого алюмозоля $\text{AlN} + \text{SolSi}$ (рН 2) при температурах обработки 1600°C (а) и 1650°C (б); SiAlON-II, полученных на основе нитрида кремния и алюмозоля $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{SolAl}$ (рН 2) при 1600 (в) и 1650°C (г); SiAlON-III, полученных на основе нитрида кремния, нитрида алюминия и алюмозоля $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN} + \text{SolAl}$ при 1650°C , д – нейтральный золь, рН 7, е – кислый золь, рН 2.

доля кристаллов стержневидной формы. На рис. 9г видно, что при 1700°C из смешанного ксерогеля в атмосфере азота образуются нитевидные кристаллы SiAlON-IV (X -фаза, табл. 1), на кончиках которых имеются характерные капли. Можно предположить, что рост нитевидных кристаллов происходит по механизму пар–жидкость–кристалл.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о возможности синтеза сиалонов в атмосфере азота из разных композиций нитридов и ксерогелей или только ксерогелей, при этом фазовый состав конечного продукта зависит от исходного состава реакционных смесей. Очевидно, что все предполагаемые реакции азотирования различных реакционных смесей идут с участием

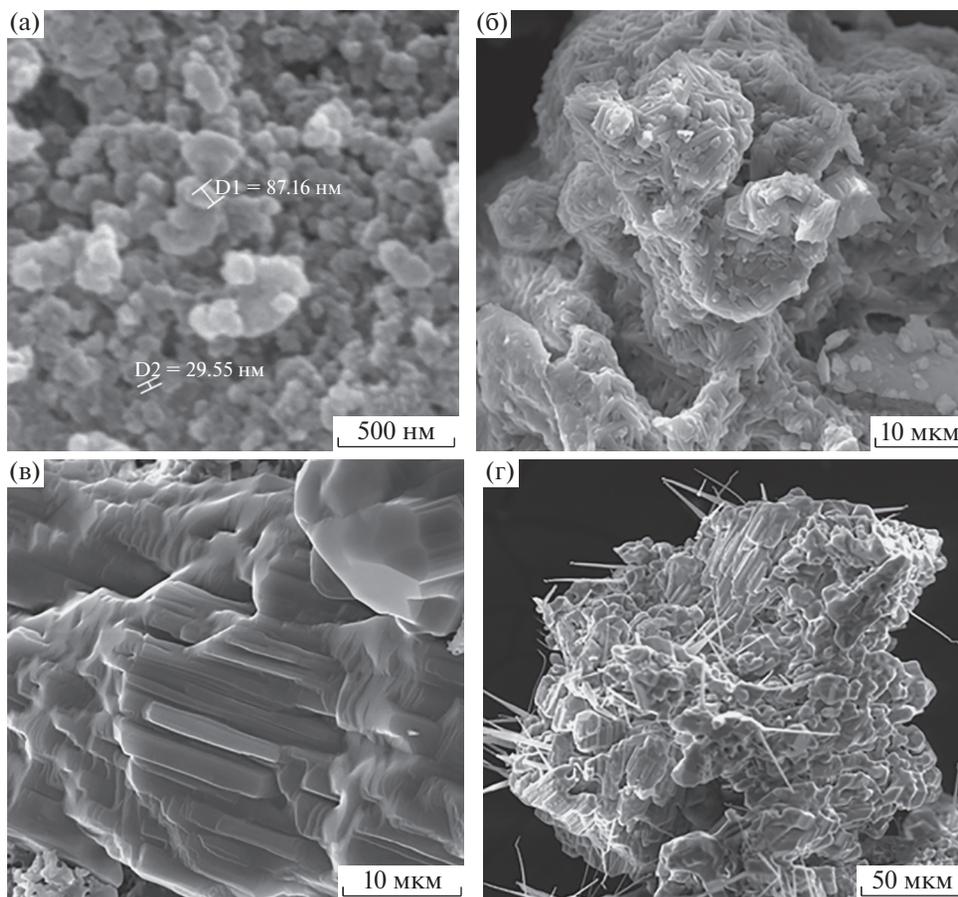


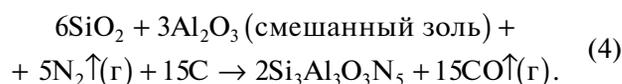
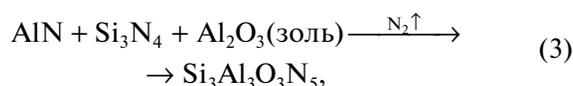
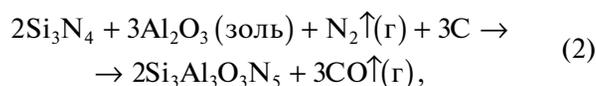
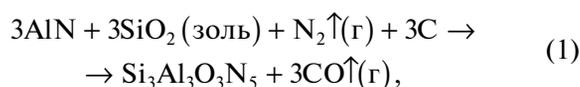
Рис. 9. Морфология частиц исходного порошка SolAlSi (pH 2) (а) и SiAlON-IV после обжига при 1600 (б) 1650 (в) и 1700°C (г).

продуктов пиролиза адсорбированных и хемосорбированных спиртов в атмосфере азота, которые образуются при гидролизе алкоксидов кремния и алюминия в золях. Известно [31], что пиролитическое разложение спиртов в атмосфере азота в присутствии глинозема предполагает образование CO, H₂ и предельных или непредельных углеводородов. Нами для всех реакционных смесей при совмещенном дифференциальном термическом и масс-спектральном анализе (МСА) в атмосфере азота наблюдался высокий ионный ток водорода ($M = 2$), а также высокий ионный ток радикалов с $M = 28$. Однако, поскольку ДТА–МСА проводили в атмосфере азота, который также имеет молекулярную массу 28, выделить составляющую радикала CO+ проблематично. Тем не менее в нашем случае не исключено участие адсорбированных и хемосорбированных спиртов и продуктов их пиролиза в процессах восстановления-азотирования при синтезе сиалонов из смесей нитридов и ксерогелей кремнезема и оксида алюминия (высокодисперсных оксидов).

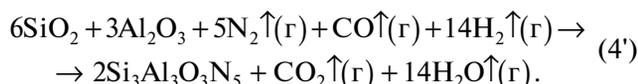
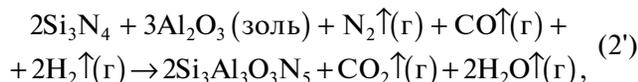
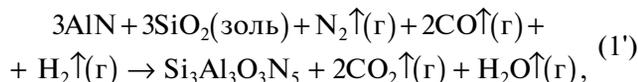
Таким образом, образование оксонитридов в смесях SiAlON-I–SiAlON-IV можно описать как

“классическим” процессом карботермического восстановления-азотирования с участием углерода, который может образоваться при каталитическом последовательном пиролизе спиртов [32], в качестве исходного компонента реакционной смеси, так и восстановлением-азотированием с участием других, большей частью газообразных, участников окислительно-восстановительных реакций.

Схемы превращений в смесях SiAlON-I–SiAlON-IV с участием углерода можно представить в виде:



В случае если в реакциях (1, 2, 4) восстановителем являются газообразные продукты пиролиза спиртов в атмосфере азота, которые, по данным [31, 32], разлагаются большей частью с выделением водорода и угарного газа, можно представить реакции как:



Однако в реакции (4') коэффициенты у CO, водорода и газообразных продуктов реакции могут изменяться. При этом следует учитывать, что водород и угарный газ могут участвовать и в других окислительно-восстановительных процессах, например, восстанавливать SiO₂ до газообразного SiO, испарение которого изменяет стехиометрию конечного сиалона. Кроме того, в условиях эксперимента в смесях SiAlON-II и SiAlON-IV при каталитическом пиролизе спиртов на высокодисперсном оксиде алюминия не исключается восстановление нитрида кремния и оксида кремния в смешанном ксерогеле до кремния, активирующего не только процесс азотирования, но и рост нитевидных кристаллов по механизму пар—жидкость—кристалл. Комплексный характер предполагаемых окислительно-восстановительных реакций с участием ксерогелей и разложение продуктов их гидролиза в атмосфере азота объясняют изменение стехиометрии β-сиалона (отношения Al : Si) и образование 15R- и 21R-политипов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обжигом при температурах 1600–1700°C в атмосфере азота выполнен синтез сиалонов, полученных при использовании различных сочетаний исходных компонентов: нитрида кремния, нитрида алюминия, а также смеси нитридов кремния и алюминия с нанесением на поверхность частиц нитридов соответствующего стехиометрии Si₃Al₃O₃N₅ оксида золь-гель методом с использованием алкоксидов алюминия или кремния, а также азотированием смешанных ксерогелей. Показано влияние состава исходной композиции (AlN + SiO₂(золь), Si₃N₄ + Al₂O₃(золь), AlN + Si₃N₄ + Al₂O₃(золь), (SiO₂ + Al₂O₃) (смешанный золь)), pH среды, концентрации и температуры обжига на фазовый состав конечного продукта и морфологию частиц образующихся сиалонов.

Установлено, что процессы азотирования разных композиций с участием нитридов и ксерогелей или только смешанного ксерогеля происходят за счет каталитического пиролитического разложения в атмосфере азота продуктов гидролиза алкоксидов кремния и алюминия, а именно спиртов, адсорбированных и хемосорбированных на поверхности частиц исходных смесей. Пиролиз спиртов в атмосфере азота идет при каталитическом действии высокодисперсных оксидов и нитридов с образованием водорода и угарного газа, которые активируют процессы азотирования и влияют на фазовый состав образцов и изменение стехиометрии сиалона от β-SiAlON с образованием примесных фаз, X-фазы, 15R- и 21R-политипов или O'-фазы).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jack K.H., Wilson W.I. // Nature Phys. Sci. 1972. V. 238. P. 28. <https://doi.org/10.1038/physci238028a0>
2. Jack K.H. // Mater. Sci. Res. 1978. V. 11. P. 561.
3. Oyama Y., Kamigaito O. // Jpn. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 1637. <https://doi.org/10.1143/JJAP.10.1638>
4. Jack K.H. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 6. P. 1135. <https://doi.org/10.1007/BF00553123>
5. Ekström T., Käll P.O., Nygren M., Olsson P.O. // J. Mater. Sci. 1989. V. 24. P. 1853. <https://doi.org/10.1007/BF01105715>
6. Ekström T., Nygren M. // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 259. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb08175.x>
7. Wang H., Chen J., Liu Y.G. et al. // Interceram – Int. Ceram. Rev. 2015. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1007/BF03401111>
8. Nya C.C., Hendry A. // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 527.
9. Thompson D.P., Korgul P. // Progress in Nitrogen Ceramics. 1983. P. 321. https://doi.org/10.1007/978-94-009-6851-6_32
10. Biswas M., Bandyopadhyay S., Sarkar S. // J. Alloys Compd. 2018. V. 768. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.133>
11. Qin H., Li Y., Long M. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2018. V. 101. P. 1870. <https://doi.org/ETAL.1879> <https://doi.org/10.1111/jace.15385QIN>
12. Schwarz M., Zerr A., Kroke E. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2002. V. 41. P. 789. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020301\)41:5<789::AID-ANIE789>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020301)41:5<789::AID-ANIE789>3.0.CO;2-W)

13. *Cao G.Z., Metselaar R.* // Chem. Mater. 1991. V. 3. P. 242.
<https://doi.org/10.1021/cm00014a009>
14. *Ganesh I.* // Processing and Application of Ceramics. 2011. V. 5. № 3. P. 113.
<https://doi.org/10.2298/PAC1103113G>
15. *Суворов С.А., Долгушев Н.В., Поникаровский А.И. и др.* // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. № 3. С. 2.
16. *Xie R.-J., Hirotsaki N.* // Sci. Technol. Adv. Mater. 2007. V. 8. P. 588.
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.08.005>
17. *Krevel J.W.H., Rutten J.W.T., Mandal H. et al.* // J. Solid State Chem. 2002. V. 165. P. 19.
<https://doi.org/10.1006/jssc.2001.9484>
18. *Каргин Ю.Ф., Ахмадуллина Н.С., Лысенков А.С. и др.* // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 8. С. 942. [*Kargin Yu.F., Akhmadullina N.S., Lysenkov A.S. et al.* // Inorg. Mater. 2012. V. 48. P. 827.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168512080079>
19. *Ishenko A.V., Babailova G.F., Yagodin V.V. et al.* // AIP Conference Proceedings. 2018. P. 020031.
<https://doi.org/10.1063/1.5055104>
20. *Мержанов А.Г.* Процессы горения и синтез материалов. Черногловка: ИСМАН, 1998. 512 с.
21. *Дитц А.А.* Оксинитридные керамические материалы на основе продуктов сжигания промышленных порошков металлов в воздухе. Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2006. 165 с.
22. *Кост Л.А., Лебедева Л.Н., Шпирт М.Я.* // Химия твердого топлива. 2019. № 6. С. 41.
<https://doi.org/10.1134/S0023117719060045>
23. *Halil Arik* // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 2005.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00038-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00038-4)
24. *Van Rutten J.W.T., Terpstra R.A., van der Heijde J.C.T. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. P. 599.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)96866-N](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)96866-N)
25. *Wang F., Jin G.-Q., Guo X.-Y.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 14546.
<https://doi.org/10.1021/jp0619282>
26. *Serpec O.* Brit Patent. № 13579.1906.
27. *Кнуняц И.Л.* (гл. ред.). Химическая энциклопедия в 5 т. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с.
28. JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v.2.4. 2003.
29. *Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф., Куцев С.В., Ашмарин А.А.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 11. С. 1439. [*Ivicheva S.N., Kargin Y.F., Kutsev S.V., Ashmarin A.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 11. P. 1317.
<https://doi.org/10.1134/S003602361511008X>]
30. *Егорова Т.Л., Калинина М.В., Симоненко Е.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1283. [*Egorova T.L., Kalinina M.V., Kopitsa G.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1275.
<https://doi.org/10.1134/S0036023617100072>]
31. *Ипатьев В.Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. М.: Изд-во АН СССР, 1936. 774 с.
32. *Ипатьев В.Н.* Глинозем как катализатор в органической химии. Л., 1927 (совм. с Н.А. Орловым и А.Д. Петровым). Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, 1900–1933. М.–Л., 1936.