

Металлургия и материаловедение

УДК 621.762.2

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОВОЛОКОН НИТРИДА КРЕМНИЯ ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Г.С. Белова, Ю.В. Титова, Д.А. Майдан, Е.А. Амосов

Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассмотрена азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения нитридов. Отмечены преимущества данной технологии. Показаны перспективы СВС-технологии для получения нанопорошков высокого качества. Выбраны оптимальные химические уравнения и условия получения нитрида кремния. Представлены результаты экспериментально-теоретических исследований процесса синтеза микро- и нанопорошков нитрида кремния в системе $xSi + (NH_4)_2SiF_6 + 6NaN_3$ в режиме горения. Определены параметры горения и синтеза. Исследована морфология частиц микро- и нанопорошков нитрида кремния. Оптимальным химическим уравнением является $14Si + (NH_4)_2SiF_6 + 6NaN_3$.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, нитрид кремния, нанопорошок, нановолокна.

Керамика из нитрида кремния интенсивно изучается в течение многих лет благодаря широким возможностям ее использования при комнатной и повышенных температурах. Это связано с ее превосходными механическими свойствами в сочетании с хорошей коррозионной стойкостью и теплостойкостью. Новый подход к улучшению механических и трибологических свойств материалов на основе Si_3N_4 – использование нитрида кремния, микроструктура которого представляет собой наностержни и нановолокна [1].

В последнее десятилетие широко обсуждаются возможности, которые предлагают нанопорошки и наноматериалы. Перспективы их применения связаны со снижением температур спекания, улучшением свойств, таких как твердость и износостойкость, возможностью создания новых структур и композиционных материалов. Однако нанопорошкам присущ и ряд недостатков, а именно: трудности обработки таких порошков с помощью традиционных технологий, высокая стоимость, сильная окисляемость, которые сильно тормозят развитие и применение

Галина Сергеевна Белова, студент.

Юлия Владимировна Титова (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

Дмитрий Александрович Майдан (к.т.н., доц.). доцент кафедры «Материаловедение и товарная экспертиза».

Евгений Александрович Амосов (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

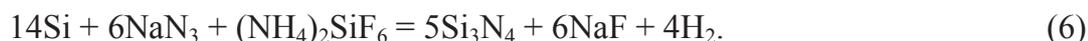
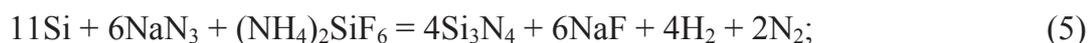
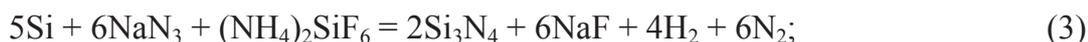
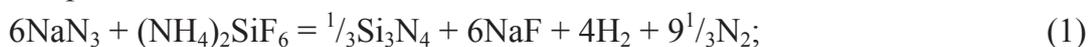
ние таких материалов [2].

Наноразмерный нитрид кремния может быть получен с помощью специальных методик, таких как искровое плазменное спекание [3], газофазное осаждение [4], плазмохимический синтез [5].

С 1970 г. в СамГТУ разрабатывается азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов и композиций на их основе при использовании порошка азиды натрия NaN_3 в качестве азотирующего реагента и галоидных солей. Отличительной чертой азидной технологии СВС является то, что она подразумевает использование простого технологического оборудования, позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов высокой степени чистоты при низких затратах электроэнергии и является весьма перспективной для производства наноматериалов [6, 7].

Целью данной работы является исследование возможности применения технологии СВС-Аз для получения нановолокон нитрида кремния.

Для исследования процесса синтеза нитрида кремния были выбраны следующие СВС-реакции:



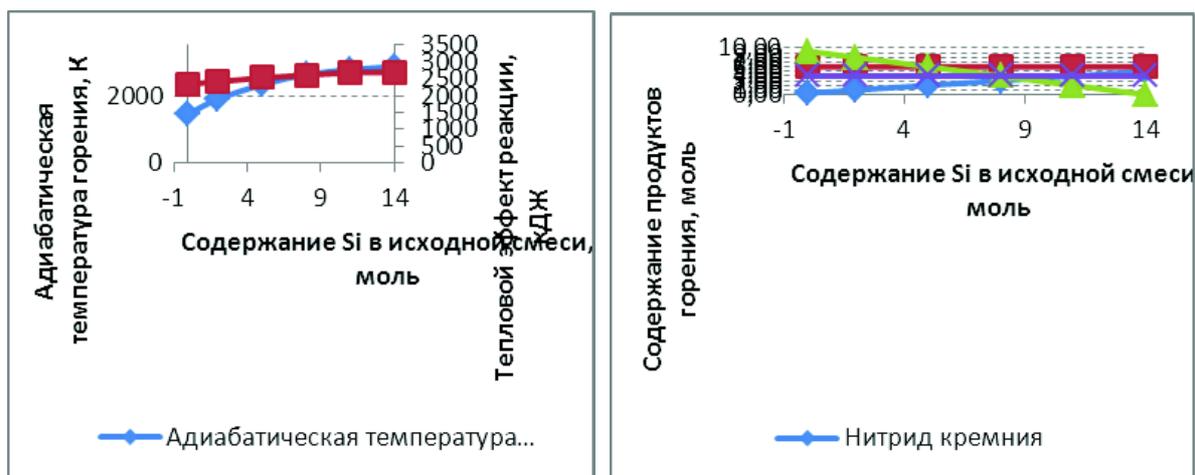
Исследование возможности синтеза нитрида кремния по азидной технологии СВС проводилось при следующих технологических параметрах: диаметр образца – 30 мм (высота образца всегда соответствовала 1,5 диаметра); давление азота, закачиваемого в реактор, составляло 4 МПа; относительная плотность исходных шихт – 0,35–0,42 (насыпная); размер частиц исходных компонентов – менее 40 мкм. Технологический процесс получения порошков по азидной технологии СВС в условиях лабораторного реактора СВС-Аз объемом 4,5 л подробно описан в работах [8].

Термодинамический анализ возможности получения целевого продукта (Si_3N_4) проводился с помощью компьютерной программы Thermo. В результате были определены адиабатическая температура горения, энтальпия и состав равновесных продуктов синтеза. Расчетные значения адиабатических температур реакций и равновесных концентраций продуктов синтеза при образовании нитрида кремния в зависимости от содержания кремния приведены на рис. 1.

Из рис. 1, а следует, что с увеличением содержания кремния в смеси $x\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaN}_3$ возрастает адиабатическая температура и энтальпия реакции. Так, увеличение содержания Si от 0 до 14 молей приводит к заметному повышению адиабатической температуры горения – с 1457 до 2865 К, при этом энтальпия реакции увеличивается незначительно – с –2348 до –2688 кДж.

Из рис. 1, б видно, что при увеличении содержания Si в смеси $x\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaN}_3$ увеличивается выход целевого продукта – нитрида кремния и, соответственно, уменьшается количество газообразного азота. При $x = 14$ молей N_2 совсем не выделяется, так как весь азот уходит на азотирование кремния с образованием Si_3N_4 . Количество побочных продуктов, образующихся

в ходе реакции, не изменяется: фторида натрия – 6 молей, газообразного водорода – 4 моля.



а

б

РИСУНКИ ИСПРАВИТЬ

Рис. 1. Термодинамический анализ горения смеси $x\text{Si} + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6 + 6\text{NaN}_3$:

а – зависимость адиабатической температуры и энтальпии реакции от содержания кремния;
 б – зависимость состава продуктов горения от содержания кремния

На основании проведенных термодинамических расчетов можно сделать вывод о том, что все представленные системы СВС-Аз способны к самостоятельному горению. Причем температуры горения и тепловой эффект реакции достаточны для образования целевого продукта (Si_3N_4).

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков проводили с помощью автоматизированного порошкового рентгеновского дифрактометра ARLE'тrA-138. Результаты рентгенофазового анализа продуктов горения исследуемых смесей обобщены в табл. 1.

Таблица 1

Фазовый состав продуктов горения

Система	Фазовый состав продуктов горения	
	До промывки	После промывки
$6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NaF, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, Na_2SiF_6 , Si	Si
$2\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NaF, Si, Na_2SiF_6 , Si_3N_4	Si, Na_2SiF_6 , Si_3N_4
$5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, NaF, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
$8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, NaF, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
$11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NaF, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$
$14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	NaF, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Si	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

Ниже представлены рентгенограммы синтезированных порошков после операции промывки, которая заключалась в разбавлении порошков дистиллированной водой в соотношении 1:10 при комнатной температуре, взмучивании полученной суспензии, последующей фильтрации на вакуум-воронке и просушивании в вакуум-сушильном шкафу до постоянного веса.

На рис. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

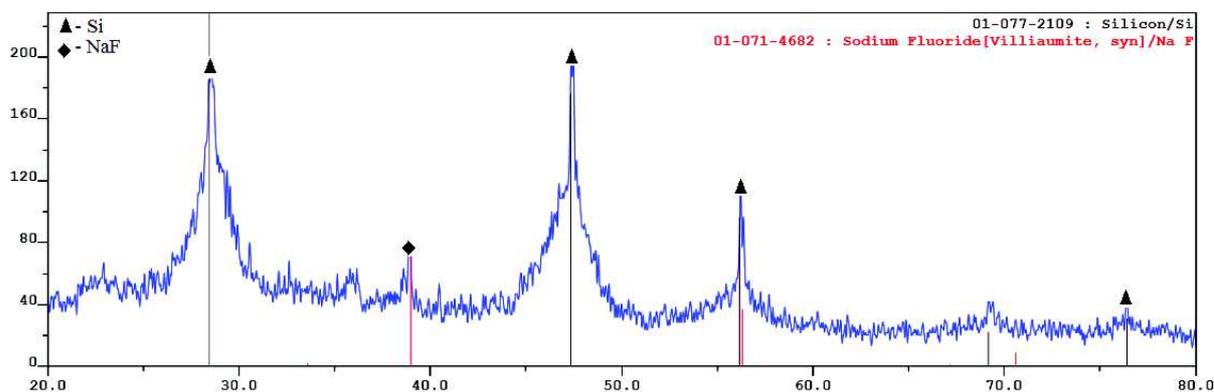


Рис. 2. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Видно, что образец, полученный в результате горения смеси $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, состоит из трех фаз: гексафторсиликата натрия (Na_2SiF_6), фторида натрия (NaF) и непрореагировавшего гексафторсиликата аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$). Результаты РФА свидетельствуют о неполноте протекания СВС-реакции, а также об отсутствии целевого Si_3N_4 в продуктах синтеза. После промывки на рентгенограмме мы видим небольшое количество фторида натрия, что говорит о недостаточном количестве использованной дистиллированной воды при промывке порошка, а также свободный непрореагировавший кремний. Таким образом, можно сделать вывод о том, что смесь $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ не подходит для синтеза нитрида кремния.

На рис. 3 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $2\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

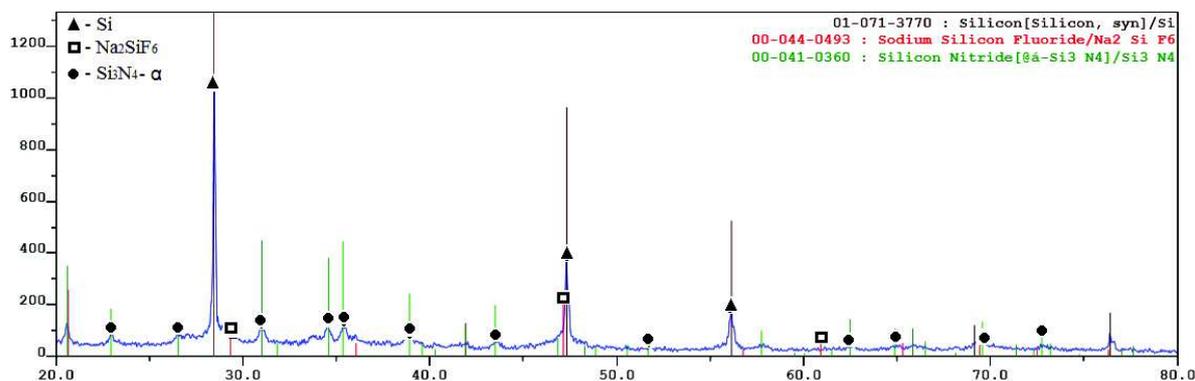


Рис. 3. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $2\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Как видно из рентгенограммы, продукты горения состоят из фторида натрия (NaF), непрореагировавшего кремния (Si) и образовавшегося в ходе горения гексафторсиликата натрия (Na_2SiF_6), а также нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$). В отличие от предыдущей смеси, мы видим наличие целевого продукта – Si_3N_4 , но в очень малом количестве. Таким образом, данная смесь не подходит для синтеза нитрида кремния.

На рис. 4 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Из представленных рентгенограмм видно, что продукты горения смеси $5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ состоят из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удается получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рис. 4, б, причем образуется преимущественно $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

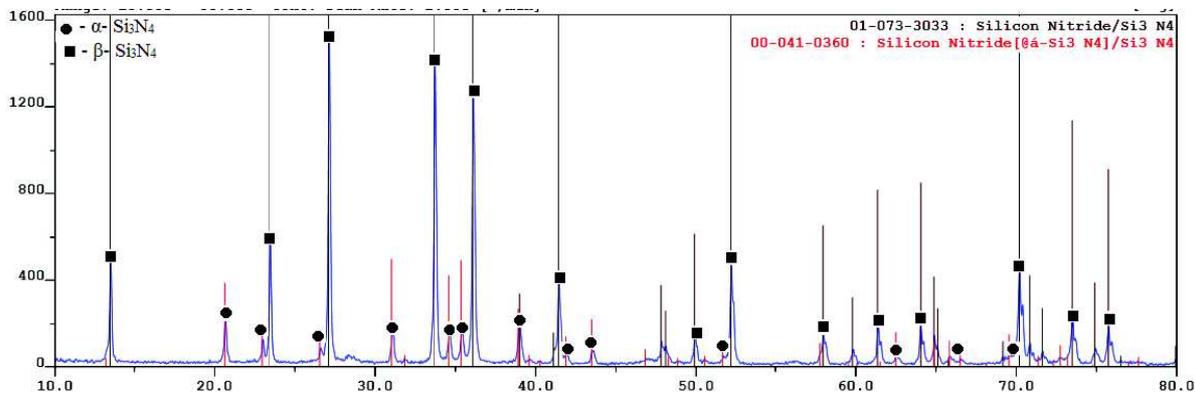


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

На рис. 5 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ до и после операции водной промывки.

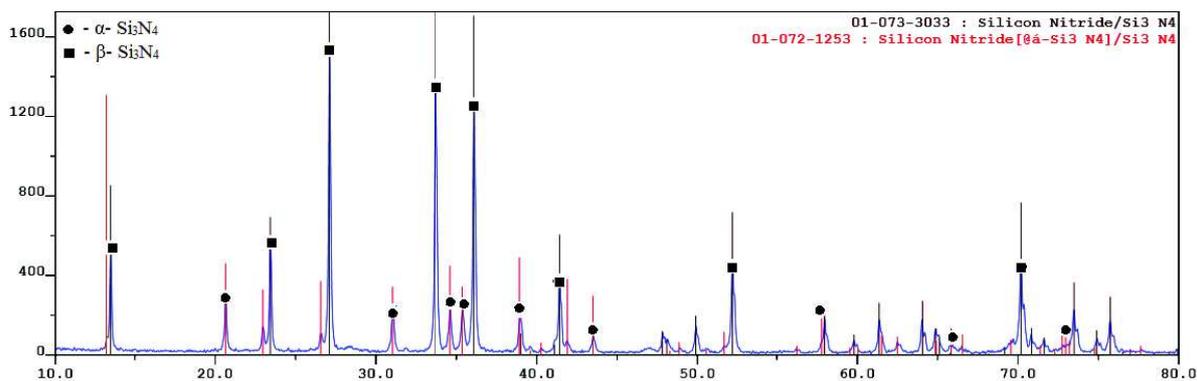


Рис. 5. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Видно, что продукты горения системы $8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ состоят из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удается получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рис. 5, б, причем образуется преимущественно $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, но количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ больше, чем в предыдущей смеси.

На рис. 6 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Видно, что продукты горения системы $11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ состоят из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удается получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рис. 6, б, причем образуется преимущественно $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, но количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ больше, чем в предыдущей смеси.

Видно, что продукты горения системы $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ состоят из нитрида кремния ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) и фторида натрия (NaF). Таким образом, при горении данной смеси удастся получить целевой продукт (Si_3N_4) высокой степени чистоты, что подтверждается рентгенограммой на рис. 7, б, причем образуется преимущественно $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, но количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ больше, чем в предыдущей смеси.

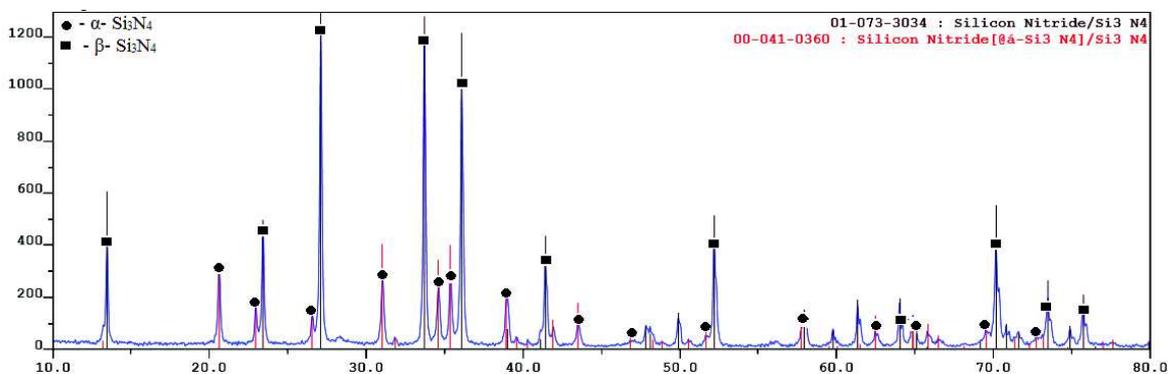


Рис. 6. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

На рис. 7 представлены результаты рентгенофазового анализа продуктов, синтезированных из смеси $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

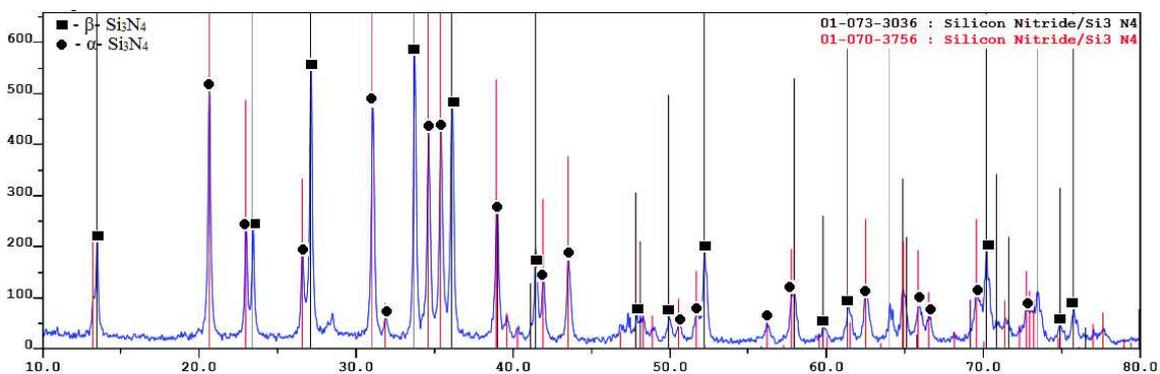


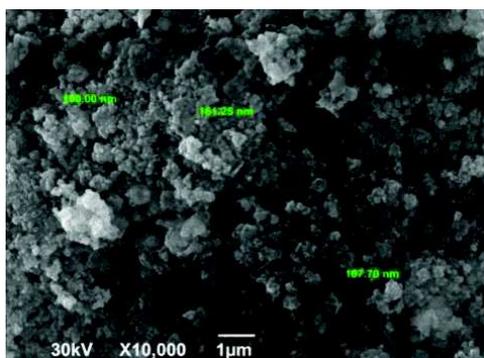
Рис. 7. Рентгенограмма продуктов, синтезированных из смеси $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Определение топографии поверхности и морфологии частиц порошков проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Jeol, обладающего высокой разрешающей способностью и глубиной резкости.

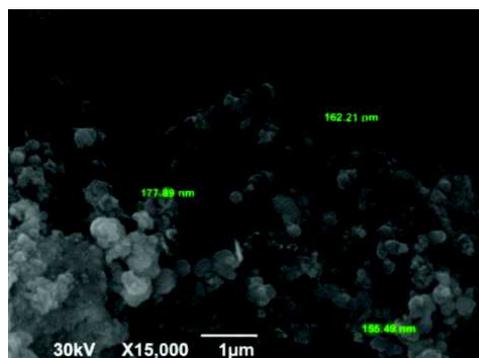
Результаты микроструктурного анализа порошков, синтезированных при различном содержании кремния в исходной смеси, представлены на рис. 8.

Из рис. 8, а видно, что волокон нет, так как нитрид кремния не образовался. Фторид натрия и галоидные соли представляет собой частицы сферической формы и равноосные частицы. На рис. 8, б видно, что кремний и гексафторсиликат натрия представляют собой равноосные частицы, и немного видны волокна нитрида кремния. Продукты горения почти не содержат нитрида кремния и после промывки представляет собой частицы сферической формы размером от 120 до 180 нм. Из рис. 8, в видно, что нитрид кремния представляет собой волокна размером от 70 до 230 нм. На рис. 8, г видны волокна нитрида кремния диаметром от 80 до 200 нм. На рис. 8, д видно, что нитрид кремния представляет собой во-

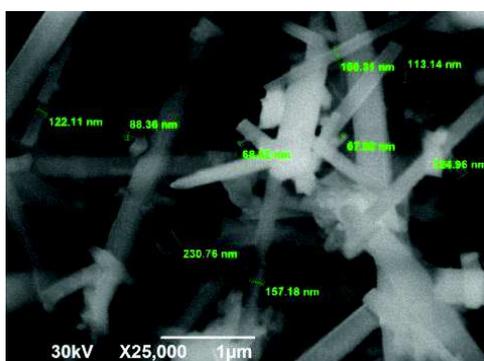
локна размером от 60 до 180 нм. Из рис. 8, *е* видно, что нитрид кремния представляет собой волокна размером от 70 до 240 нм.



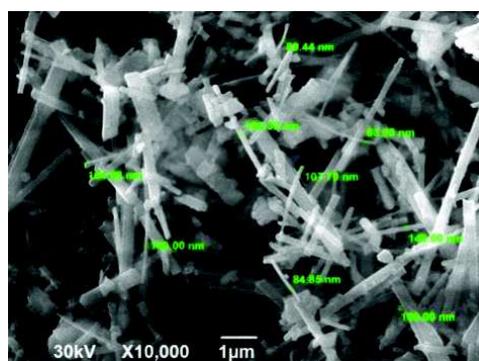
a) $6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



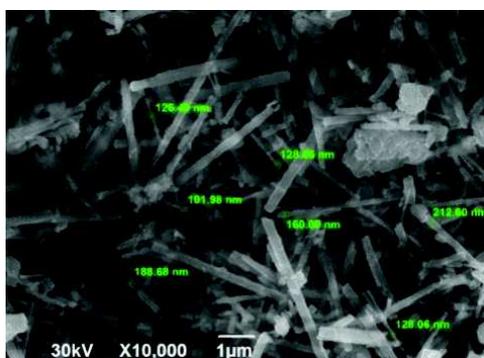
б) $2\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



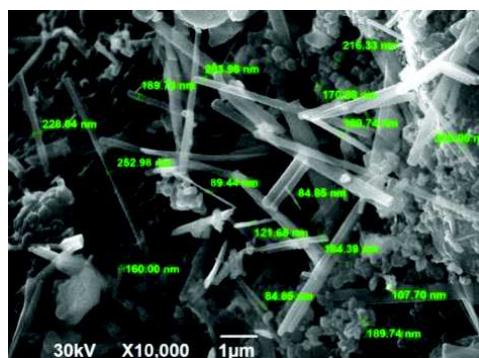
в) $5\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



г) $8\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



д) $11\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$



е) $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Рис. 8. Морфология частиц порошков, синтезированных при различном содержании кремния в исходной смеси

Доля α -фазы нитрида кремния определялась по следующей методике.

Пусть рентгеновский луч облучает объем промытого материала V . В этом объеме содержатся две фазы, и можно записать очевидное равенство для объемов этих фаз:

$$V_\alpha + V_\beta = V.$$

Высота пика на дифрактограмме зависит от объема фазы, поэтому можно записать:

$$I_\alpha \sim V_\alpha;$$

$$I_\beta \sim V_\beta,$$

где I_α и I_β – высоты пиков от α - и β -фаз. Так как α - и β -фазы имеют одинаковый атомный состав, то будем считать их коэффициенты поглощения рентгеновских лучей одинаковыми.

Если определить высоту пика при одном и том же угле отражения рентгеновских лучей, то можно принять:

$$I_\alpha = k_1 \cdot V_\alpha;$$

$$I_\beta = k_2 \cdot V.$$

Тогда можно записать:

$$V_\alpha = I_\alpha / k_1;$$

$$V_\beta = I_\beta / k_2.$$

Следовательно,

$$I_\alpha / k_1 + I_\beta / k_2 = V.$$

Разделив на объем V , получаем:

$$I_\alpha / k_\alpha + I_\beta / k_\beta = 1,$$

где k_α и k_β – коэффициенты. В первом приближении они равны: $k_\alpha = 600$, $k_\beta = 2000$.

Для проверки данной формулы были проанализированы рентгенограммы промытых продуктов СВС-реакции, состоящих из α - и β -фаз нитрида кремния. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты проверки формулы

I_α	I_β	$I_\alpha / k_\alpha + I_\beta / k_\beta$	Отклонения от 1,0, %
200	1400	1,03	3
250	1200	1,02	2
350	750	0,96	4
450	600	1,05	5

Как видно из таблицы, выведенное нами уравнение достаточно хорошо выполняется. Поэтому с его помощью мы можем оценить количество α - и β -фазы в промытых продуктах СВС-реакции. Объемные доли фаз равны:

$$\omega_\alpha \approx I_\alpha / 600;$$

$$\omega_\beta \approx 1 - \omega_\alpha.$$

Ошибка оценок, как видно из таблицы, не превышает примерно 5 %.

Доля α -фазы по объему: примерно 30 % при молях Si, примерно 40 % при 8 молях Si, примерно 60 % при 11 молях Si и примерно 70 % при 14 молях Si.

Показано, что применение азидной технологии СВС позволило получить из исследуемых смесей нановолокна нитрида кремния диаметром от 80–200 нм высокой степени чистоты.

Установлено, что увеличение содержания кремния в исходной смеси не приводит к значительному увеличению диаметра синтезируемых волокон нитрида кремния, поэтому оптимальной системой для получения Si_3N_4 является $14\text{Si} + 6\text{NaN}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ – в ней наблюдается наибольший выход целевого продукта.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zgalat-Lozynskyi O., Varchenko V., Tischenko N., Ragulya A., Andrzejczuk M., Polotai A. Tribological behavior of Si₃N₄-based nanocomposites // Tribology International. – 91(2015). – P. 85–93. – doi.org/10.1016/j.triboint.2015.06.027.
2. Herrmann M., Schulz I., Zalite I. Materials based on nanosized b-Si₃N₄ composite powders // Journal of the European Ceramic Society. – 24 (2004). – P. 3327–3335. – doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.049.
3. Перевислов С.Н., Несмелов Д.Д., Томкович М.В. Получение материалов на основе SiC и Si₃N₄ методом высокоимпульсного плазменного спекания // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 2–2. – С. 107–114.
4. Антоненко С.В. Технология наноструктур: Учеб. пособие. – М.: МИФИ, 2008. – 116 с. – ISBN 978-5-7262-0947-0.
5. Лепешев А.А., Ушаков А.В., Карнов И.В. Плазмохимический синтез нанодисперсных порошков и полимерных нанокompозитов. – Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2012. – 328 с. – ISBN 978-5-7638-2502-02.
6. Амосов А.П., Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов: монография. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 526 с.
7. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
8. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций. – М.: Машиностроение, 2012. – 519 с.

Статья поступила в редакцию 3 июня 2016 г.

ОБТАЙНИНГ НАНОФИБЕРОВ ИЗ СИЛИКОНА НИТРИДА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

G.S. Belova, Yu.V. Titova, D.A. Maidan, E.A. Amosov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

In this paper the azide technology of self-propagating high-temperature synthesis for receiving nitrides is considered. Advantages of this technology are emphasized. The optimal chemical equations and conditions to obtain silicon nitride are chosen. SHS technology perspectives for receiving quality nanopowders are shown. The results of experimental and theoretical researches of synthesis process of silicon nitride micro- and nanopowders in «xSi + (NH₄)₂SiF₆ + 6NaN₃» system in the combustion mode are presented. Combustion and synthesis properties are determined. Silicon nitride micro- and nanopowders particles morphology is studied. The optimum chemical equation is: «14Si + (NH₄)₂SiF₆ + 6NaN₃».

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, silicon nitride, nanopowder, nanofiber.

Galina S. Belova, Student.

Yuliia V. Titova (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Dmitry A. Maydan (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.

Evgeny A. Amosov (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.