

АКТИВИРОВАННОЕ ГОРЕНИЕ СМЕСИ КРЕМНИЙ — УГЛЕРОД В АЗОТЕ И СВС КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Г. Л. Хачатрян^{1,2}, А. Б. Арутюнян¹, С. Л. Харатян^{1,2}

¹Институт химической физики им. А. Б. Налбандяна НАН РА, 375014 Ереван, Республика Армения
arkadi@ichph.sci.am

²Ереванский государственный университет, 375025 Ереван, Республика Армения

Установлено, что при взаимодействии компонентов в системе Si—C—N_2 в режиме горения можно получить композит $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ с массовым содержанием SiC $5 \div 60$ % и доминирующим содержанием β -модификации нитрида кремния. Выявлено, что путем разбавления исходной смеси конечными продуктами можно повысить долю α - Si_3N_4 , однако это приводит к появлению некоторого количества непрореагировавшего кремния в продуктах. Показано, что применение химической активации позволяет в одностадийном режиме получить композит $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ с любым содержанием индивидуальных компонентов (от 0 до 100 %), а также чистый карбид кремния.

Ключевые слова: твердофазное горение, химическая активация, карбид кремния, нитрид кремния.

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид кремния и его композиции с карбидом кремния как материалы твердые, стойкие в химически агрессивных средах и жаропрочные [1, 2] нашли широкое применение в различных областях современной техники. Известно, что некоторые свойства монолитного нитрида кремния можно улучшить, добавляя зернистый или волокнистый карбид кремния [3, 4]. Исходя из этого представляется важным *in situ* синтез композитов с заданной формой и размером частиц их составляющих. Отметим, что для решения подобных задач перспективен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5, 6].

В отличие от нитрида кремния, который обычно получается в результате непосредственного взаимодействия кремния с азотом в режиме горения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбида кремния прямым взаимодействием элементов затруднителен. Это обусловлено небольшим тепловым эффектом реакции кремния с углеродом ($\Delta H = -16.6$ ккал/моль), при этом соответствующая адиабатическая температура горения ниже 1800 К, что не обеспечивает самораспространяющегося режима реакции [5]. Для осуществления взаимодействия в режиме горения известны различные подходы: предварительный подогрев исходной смеси [7], передача

дополнительной энергии с помощью электрического поля [8] и т. д.

Кроме вышеуказанных подходов, карбид кремния можно синтезировать также с помощью тепла другой, более экзотермической реакции. Таковой может быть, например, реакция азотирования кремния [9–12], тепловой эффект которой, как известно, большой ($\Delta H = -198.15$ ккал/моль), а соответствующая адиабатическая температура горения, с учетом возможной диссоциации, составляет примерно 2100 К при атмосферном давлении.

В работе [9] установлено, что при давлении азота 3 МПа можно осуществить взаимодействие кремния с сажей в режиме горения без каких-либо добавок, если удельная поверхность используемой сажи достаточно большая (не менее $575 \text{ м}^2/\text{г}$). При этом указывается, что взаимодействие реализуется благодаря кислороду, адсорбированному на поверхности углерода (количество кислорода достигает почти 8 %). Проведенные в [9] исследования показали, что если используется сажа с малым содержанием кислорода (менее 0.5 %), то инициировать реакцию горения невозможно. Это подтверждается также результатами работы [10], где установлено, что для самораспространения реакции нужно некоторое количество кислорода, иначе процесс горения не инициируется. По данным [11] композиционные порошки $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ полу-

чаются в режиме горения при азотировании системы $\text{Si}-\text{Si}_3\text{N}_4-\text{C}$, однако в полученных продуктах количество карбида кремния не превышает 50 %. В отличие от указанных работ, в [12] утверждается, что без применения активирующих добавок в одностадийном режиме можно получить как чистый SiC , так и композиционные порошки $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ с широким диапазоном изменения компонентов. При этом в [12] использовался углерод с удельной поверхностью $90 \text{ м}^2/\text{г}$.

Исходя из анализа опубликованных данных, порой противоречивых, в настоящей работе поставлена задача изучить возможности одностадийного синтеза композиционных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ с содержанием карбида кремния вплоть до чистого SiC . При этом большое внимание уделяется получению продукта с различными микроструктурами (столбчатой, волокнистой, мелкозернистой). Эксперименты выполнены в режиме СВС [6] с применением приемов химической активации [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления. Из хорошо перемешанной смеси порошков кремния и сажи изготавливались цилиндрические образцы диаметром $40 \div 45 \text{ мм}$, высотой $40 \div 50 \text{ мм}$, с относительной плотностью 0.3 (подготовленную смесь засыпали в цилиндрическую чашку из металлической сетки с размером ячейки 0.1 мм, что обеспечивало свободную фильтрацию газа). Горение инициировалось при давлении $1 \div 7 \text{ МПа}$.

Для приготовления исходной шихты применялись кремний марки КР-1 (характеристические размеры частиц $\mu_{\text{Si}} < 15 \text{ мкм}$), гранулированная сажа марки П-803 (размер частиц менее 1 мкм) и порошкообразный политетрафторэтилен $(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ марки ФТ-4 (средний размер частиц менее 10 мкм) в качестве активирующей добавки. Максимальные температуры горения измерялись вольфрам-рениевой термопарой диаметром 0.1 мм. Среднее значение линейной скорости горения определялось по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Горение образца инициировалось с нижнего торца с помощью вольфрамовой спирали. Сгоревшие образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового и химического анализов.

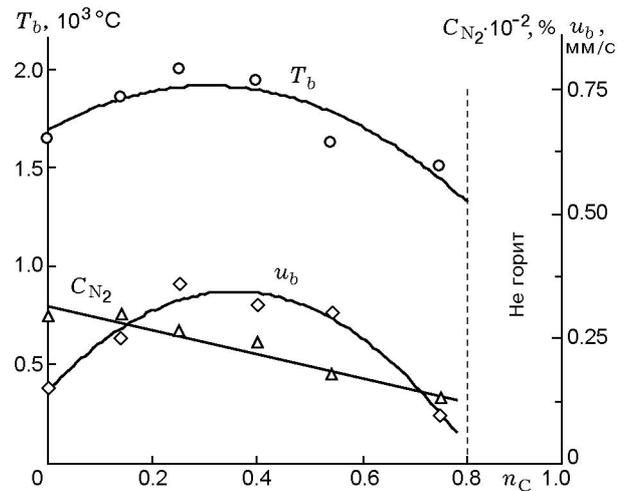


Рис. 1. Зависимости температуры, скорости горения и массового содержания связанного азота от количества сажи в исходной смеси для системы $\text{Si}-n\text{C}-\text{N}_2$ при $p_{\text{N}_2} = 3 \text{ МПа}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования, проведенные в системе $\text{Si}-\text{C}-\text{N}_2$, показали, что зависимости параметров горения от мольного количества сажи (n_C) в исходной смеси имеют вид кривых с максимумом (рис. 1). Как видно из рис. 1, увеличение количества сажи сначала вызывает рост линейной скорости (u_b) и температуры (T_b) горения. (Отметим, что аналогичная зависимость установлена и в работе [12].) Однако при $n_C = 0.3 \div 0.4$ скорость и температура горения начинают убывать, а уже при $n_C = 0.8$ вовсе не удастся инициировать горение. При этом содержание карбида кремния в конечном продукте не превышает $60 \div 65 \%$.

Полученные закономерности обусловлены тем, что сажа вступает во взаимодействие с кремнием в условиях, когда смесь $\text{Si}-\text{C}$ подогрета теплом, выделяемым азотированием части кремния. Важно отметить и то, что присутствие сажи в системе препятствует коагуляции расплавленных частиц кремния, вследствие чего улучшаются условия фильтрации азота. Наряду с этим, благодаря связыванию значительных количеств сажи с кремнием, наблюдается повышение скорости и температуры горения при одновременном снижении степени азотирования. При дальнейшем увеличении количества сажи еще больше возрастает доля кремния, взаимодействующего с ней. Соответственно уменьшается доля кремния, участвующего

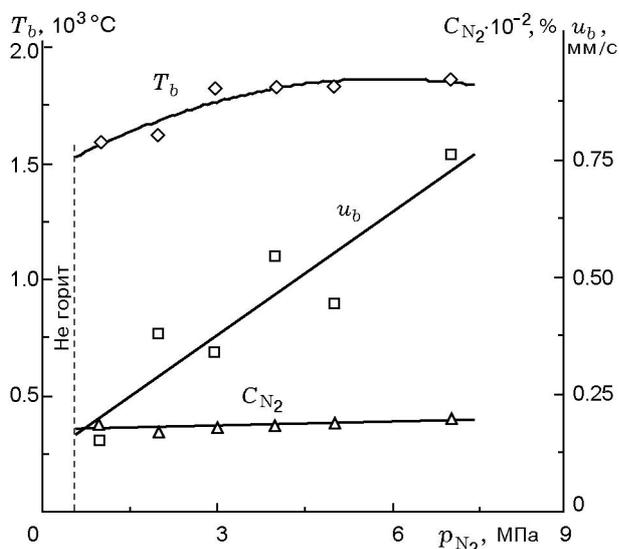


Рис. 2. Зависимости параметров горения системы Si—0.54C—N₂ от давления азота

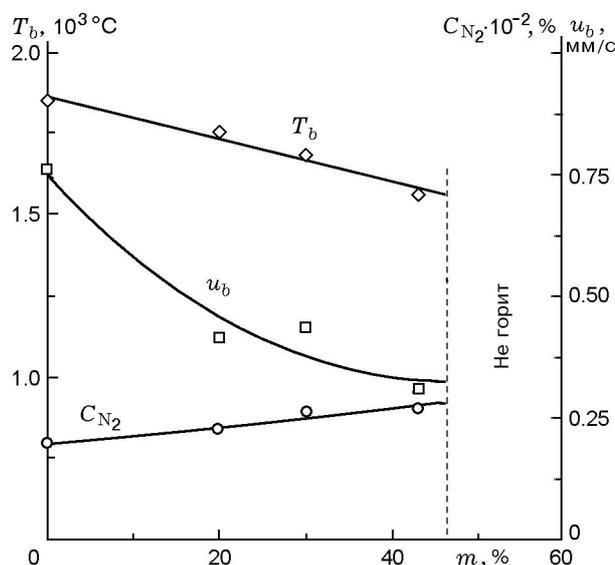


Рис. 3. Зависимость параметров горения системы Si—0.54C—N₂— $m(0.29SiC/0.08Si_3N_4)$ от массового содержания разбавителя при $p_{N_2} = 7$ МПа

шего в реакции азотирования. При определенном количестве сажи тепло, выделяющееся в результате взаимодействия кремния с азотом, не обеспечивает самораспространения процесса и система теряет способность к горению.

Отметим, что в вышеуказанных экспериментах в результате горения смеси Si—C на поверхности образцов всегда присутствует непрореагировавший слой, толщина которого меняется в зависимости от условий. Для измерения степени азотирования продукта верхний непрореагировавший слой, как правило, удаляется. С помощью химического анализа установлено, что массовое содержание связанного азота в продукте (C_{N_2}) монотонно уменьшается с увеличением сажи в исходной шихте. Это обусловлено интенсификацией реакции карбидизации при повышении доли сажи, в результате чего уменьшается количество нитрида.

Изучались также зависимости параметров горения системы Si—C—N₂ и степени азотирования от давления азота p_{N_2} . Для этого была выбрана смесь Si—0.54C, продукт горения которой характеризуется однородностью и высокой степенью превращения при соотношении компонентов Si₃N₄/SiC 1:1.

Полученные результаты приведены на рис. 2. Видно, что повышение давления азота приводит к росту температуры и в большей мере — скорости горения. С другой стороны, зависимость состава продуктов горения от

давления азота позволяет найти такую оптимальную область давления, в которой непрореагировавший поверхностный слой минимален и одновременно повышение давления азота не препятствует карбидизации кремния, поскольку при азотировании большей части кремния в продукте остается свободная сажа. Полученные зависимости свидетельствуют, что изменение давления в диапазоне 1 ÷ 7 МПа не оказывает заметного влияния на количество связанного азота в продуктах, но существенно влияет на толщину непрореагировавшего поверхностного слоя (при больших давлениях этот слой практически исчезает). Поэтому дальнейшие эксперименты проводились при давлении азота 7 МПа.

Известно, что при высоких температурах (начиная примерно с 1400 °C) происходит фазовый переход α -Si₃N₄ → β -Si₃N₄ [13], а в рассматриваемой системе температура горения находится в пределах 1800 ÷ 1900 °C. Это дает основание предполагать, что в полученных продуктах нитрид кремния в основном будет в виде β -модификации. Данные рентгенофазового анализа подтверждают, что продукты горения содержат, главным образом, β -Si₃N₄ и SiC, в малых количествах присутствуют α -Si₃N₄ и свободный кремний.

Очевидно, что для увеличения количества α -Si₃N₄ в конечном продукте необходи-

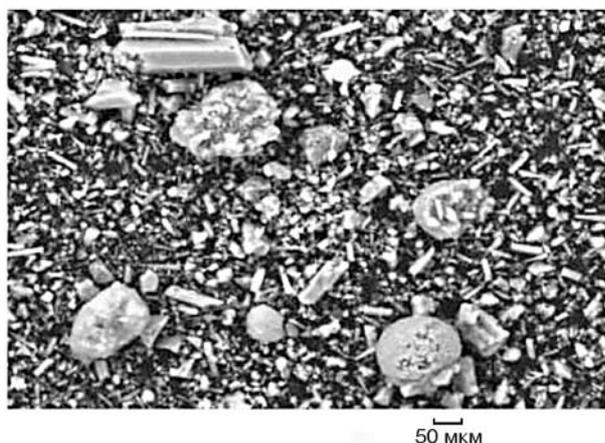


Рис. 4. Микроструктура продукта, полученного при горении системы $\text{Si}-0.54\text{C}-\text{N}_2$ при $p_{\text{N}_2} = 6$ МПа

мо снизить температуру горения. С этой целью был использован метод теплового разбавления (в исходную смесь вводится определенное количество инертного разбавителя, в данном случае — продукты горения Si_3N_4 и SiC). При этом, чтобы сохранить необходимое соотношение компонентов в конечном продукте, в качестве разбавителя применялась смесь $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ в массовом соотношении 1:1 или смесь $0.29\text{SiC}/0.08\text{Si}_3\text{N}_4$ (в молях). При горении в азоте подготовленной таким образом исходной смеси часть выделенного тепла расходуется на подогрев разбавителя, повышение концентрации последнего приводит к снижению скорости и температуры горения (рис. 3). В результате создаются благоприятные условия для образования α -модификации Si_3N_4 . Как показали результаты рентгенофазовых анализов, в продуктах, полученных при горении системы, содержащей до 20 % разбавителя (по массе), соотношение фаз заметно не изменяется, но дальнейшее добавление разбавителя приводит к увеличению доли α - Si_3N_4 . С другой стороны, повышение количества разбавителя оказывает отрицательное воздействие на степень азотирования. Так, при введении 30 % разбавителя в конечных продуктах увеличивается доля свободного кремния. При содержании разбавителя ≈ 50 % система теряет способность к горению. Таким образом, способ теплового разбавления не обеспечивает существенного увеличения количества α - Si_3N_4 в композите.

Микроструктурные исследования показали, что в продуктах, полученных при горении системы $\text{Si}-0.54\text{C}-\text{N}_2$ при $p_{\text{N}_2} = 6$ МПа, доминируют частицы с характерным размером $2 \div 3$ мкм, хотя присутствуют и частицы с размером до 15 мкм. Последние представляют собой отдельные столбчатые кристаллы или агломераты, состоящие из мелких частиц (рис. 4).

Другой способ получения карбида кремния основан на применении активных добавок, которые меняют механизм взаимодействия [14–18]. Этот способ представляет собой большой интерес, поскольку дает возможность расширить ассортимент веществ, полученных методом СВС по химическому или фазовому составу, а также по микроструктуре.

Ранее в качестве активной добавки мы использовали фторопласт, который эффективно действует в некоторых системах, в том числе и при синтезе нитрида кремния [17]. Как показали проведенные нами эксперименты по горению системы кремний — фторопласт в азоте [17], в зависимости от давления азота возможны два механизма горения и соответственно два режима самораспространения реакции: низкотемпературный ($p_{\text{N}_2} < 1$ МПа) и высокотемпературный ($p_{\text{N}_2} > 1$ МПа). Переход от низкотемпературного режима к высокотемпературному сопровождается скачкообразным изменением температуры горения. Так, если в низкотемпературном режиме температура горения меняется в пределах $1300 \div 1500$ К, то в случае высокотемпературного режима она достигает 2200 К (при $p_{\text{N}_2} = 4$ МПа). Установлено, что в низкотемпературном режиме взаимодействие осуществляется только между кремнием и фторопластом. Согласно химическому анализу в этом случае азотирование кремния практически не происходит. Если учесть, что в вышеизложенном случае выделяется большое количество тепла, то можно предположить, что при наличии определенного количества сажи указанным способом можно получить и карбид кремния.

Как показано выше, если при получении композиционных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ в роли карбидизирующего агента применяется сажа, то содержание карбида кремния в полученных продуктах не превышает $60 \div 65$ %. Изучалась возможность повышения его содержания в продуктах. Было установлено, что одним из эффективных способов в этом направлении яв-

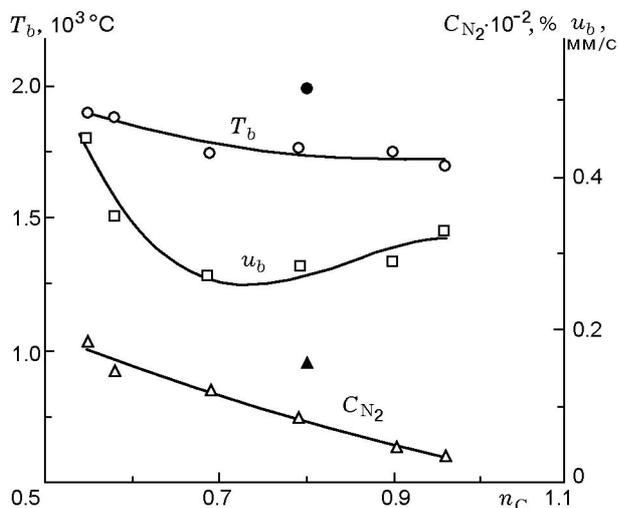


Рис. 5. Зависимость параметров горения системы $\text{Si}-0.05(\text{C}_2\text{F}_4)_n-n\text{C}-\text{N}_2$ от количества углерода при $p_{\text{N}_2} = 3$ МПа

ляется добавление к исходной смеси определенного количества фторопласта. Как показали исследования, присутствие небольших добавок фторопласта расширяет границы горения и, таким образом, дает возможность синтезировать композиты, содержащие большое количество карбида кремния (рис. 5), в том числе и практически чистый SiC. Как видно из рис. 5, в зависимости от количества сажи в исходной смеси скорость горения имеет вид кривой с минимумом, а температура снижается монотонно. Последний факт обусловлен низким тепловым эффектом взаимодействия кремния с сажей по сравнению с реакцией между кремнием и азотом. Указанный характер изменения скорости горения обусловлен, в первую очередь, уменьшением роли газофазного транспорта с участием фторопласта (в результате повышения количества сажи в смеси соответственно снижается массовая доля фторопласта).

С другой стороны, дальнейшее повышение количества сажи приводит к увеличению количества кислорода в системе (адсорбированного на поверхности сажи). Наличие кислорода повышает роль газофазного транспорта реагентов согласно приведенным ниже реакциям:

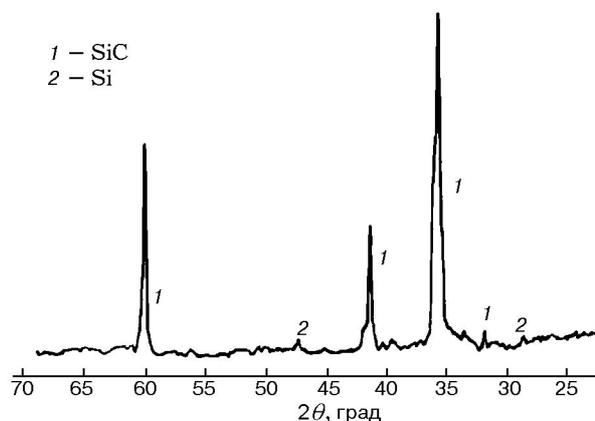
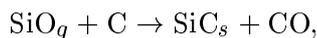
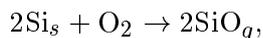
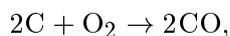
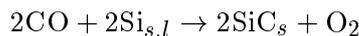


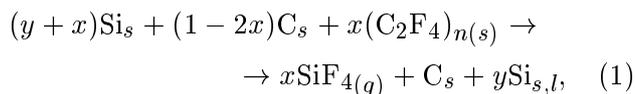
Рис. 6. Рентгенограмма продукта горения системы $\text{Si}-0.9\text{C}-0.05(\text{C}_2\text{F}_4)_n$ при $p_{\text{N}_2} = 3$ МПа



(g, s, l — соответственно газообразное, твердое и жидкое состояния). В данном случае в результате увеличения количества кислорода повышается и скорость горения.

Для получения чистого карбида кремния и композита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, содержащего большое количество карбида кремния, использовали в основном системы $\text{Si}-(m\text{C}-n(\text{C}_2\text{F}_4)_n)$ и $\text{Si}-(0.9\text{C}-0.05(\text{C}_2\text{F}_4)_n)$, в которых массовая доля фторопласта составляла 5 ÷ 15 % с учетом того, что в этом случае углерод фторопласта является карбидизирующим агентом.

Необходимо подчеркнуть, что если в системе количество фторопласта мало (меньше 0.05 моль), то процесс горения невозможно инициировать; большие же количества фторопласта невыгодны, поскольку это приводит к образованию значительных количеств фторидов. Процесс можно представить согласно схеме:



Аналогичные исследования проводились в работе [18], но, в отличие от наших, там применялись большие добавки фторопласта (до 20 %).

Для получения чистого SiC из заранее смешанной шихты готовились цилиндрические

таблетки диаметром $30 \div 50$ мм с относительной плотностью $\Delta = 0.4 \div 0.65$. Как показали исследования, при $p_{N_2} = 3$ МПа и $\Delta \geq 0.65$ кремний взаимодействует только с фторопластом и сажей согласно реакциям (1) и (2)*. Об этом свидетельствуют данные химического анализа продуктов, согласно которым кремний практически не азотируется (в продуктах количество связанного азота не превышает 1 %). Последний факт объясняется трудностями фильтрации азота к внутренним слоям образца, в результате чего образуется практически чистый SiC, идентифицированный рентгенофазовым анализом (рис. 6).

Установлено, что при определенных давлениях азота ($p_{N_2} < 3$ МПа) горение вообще не инициируется. Это можно объяснить тем, что при сравнительно низких давлениях фторопласт легко удаляется из образца в виде фторидов или других газообразных компонентов, выделяющихся в результате разложения. При этом он не выполняет функцию активирующего компонента и одновременно затрудняет проникновение азота в образец.

При повышении пористости образца (за счет уменьшения плотности до $\Delta = 0.45$) можно уменьшить количество потребляемого фторопласта до 5 %. В этом случае при $p_{N_2} = 3$ МПа в результате горения шихты $Si-(mC-0.05(C_2F_4)_n)$ в продукте наблюдается повышение степени азотирования кремния, поскольку возрастает роль реакции (3), и получается композит с небольшим содержанием Si_3N_4 (до 10 %).

Таким образом, применяя фторопласт в качестве активирующей добавки, можно в режиме горения получить не только композиты Si_3N_4/SiC с большим содержанием SiC, но и практически чистый карбид кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Установлено, что при горении смесей кремния с углеродом в среде азота можно в одностадийном режиме синтезировать композиты Si_3N_4/SiC , содержащие 5 ÷ 60 % SiC.

- Благодаря реализуемым в процессе высокими температурами горения, в полученных

*Следует, однако, подчеркнуть, что реакция (3) все же играет определенную роль. Это вытекает из того факта, что при том же давлении аргона (3 МПа) для осуществления процесса горения требуется значительно большее количество фторопласта (приблизительно в два раза).

продуктах доминирует β -модификация нитрида кремния. Применение метода теплового разбавления приводит к значительному повышению содержания α - Si_3N_4 в продуктах, однако одновременно повышается и количество непрореагировавшего кремния.

- Показано, что применение фторопласта в качестве активирующей добавки дает возможность в одностадийном режиме получить композит Si_3N_4/SiC с широким диапазоном содержания индивидуальных компонентов (от 0 до 100 %).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kodama H., Suzuki T., Sakamoto H., Miyoshi T.** Toughening of silicon nitride matrix composites by the addition of both silicon carbide whiskers and silicon carbide particles // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73, N 3. P. 678–683.
2. **Jia C. D., Zhou Y., Lei C. T.** Thermal shock resistance of SiC whisker reinforced Si_3N_4 ceramic composites // Ceram. Intern. 1996. V. 22, N 2. P. 107–112.
3. **Shalek P. D., Petrovic J. J., Hurley G. F., Gae F. D.** Hot-pressed SiC whisker/ Si_3N_4 matrix composites // Amer. Ceram. Soc. Bull. 1986. V. 65, N 2. P. 351–56.
4. **Goto Y., Tsuge A.** Mechanical properties of unidirectionally oriented SiC-whisker-reinforced Si_3N_4 fabricated by extrusion and hot-pressing // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 76, N 6. P. 1420–1424.
5. **Merzhanov A. G.** Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials / Z. A. Munir, J. B. Holt, et al. (Eds). New York: VCH, 1990. P. 1–53.
6. **Merzhanov A. G.** History and recent developments in SHS // Ceram. Intern. 1995. V. 21. P. 371–379.
7. **Pampuch R., Stobierski L., Lis J.** Synthesis of sinterable β -SiC powder by a solid combustion method // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72, N 8. P. 1434.
8. **Feng A., Munir Z. A.** The effect of an electric field on self-sustaining combustion synthesis: Part II. Field-assisted self-propagating synthesis of β -SiC // J. Appl. Phys. 1994. V. 76, N 3. P. 1927–1928.
9. **Puszynski J. A., Miao S.** Chemically-assisted combustion synthesis of silicon carbide from elemental powders // Innovative Processes/Synthesis: Ceramics, Glasses, Composites II / J. P. Singh (Ed.). Westerville, OH: Amer. Ceram. Soc., 1998. P. 13–21.
10. **Yamada O., Hiero K., Koizumi M., Miyamoto Y.** Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72, N 9. P. 1735–1738.

11. **Agrafiotis Ch. C., Lis J., Puszynski J. A., Hlavacek V.** Combustion synthesis of silicon nitride-silicon carbide composites // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73, N 11. P. 3214–3517.
12. **Kata D., Lis J., Pumpuch R.** Combustion synthesis of multiphase powders in the Si—C—N system // Solid State Ionics. 1997. V. 101–103. P. 65–70.
13. **Гнесин Г. Г., Осипова И. И.** Нитрид кремния и материалы на его основе // Исследования нитридов. Киев, 1975.
14. **Нерсисян Г. А., Никогосов В. Н., Харатян С. Л., Мержанов А. Г.** Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний — углерод — фторопласт // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 6. С. 77–81.
15. **Kharatyan S. L., Nersisyan H. H.** Combustion synthesis of silicon carbide under oxidative activation conditions // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1994. V. 3, N 1. P. 17–25.
16. **Zhang, Jeong J. C., Lee J. H., et al.** The effect of carbon sources and activative additive on the formation of SiC powder in combustion reaction // Mater. Res. Bull. 2002. V. 37. P. 319–329.
17. **Kharatyan S. L., Manukyan Kh. V., Nersisyan H. H., Khachatryan H. L.** Macrokinetic laws of activated combustion of silicon nitride-based composite powders // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2003. V. 12, N 1. P. 19–34.
18. **Puszynski J. A., Miao S.** Kinetic study of synthesis of sic powders and whiskers in presence of $KClO_3$ and teflon // Intern. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 1999. V. 8, N 3. P. 265–275.

Поступила в редакцию 16/VIII 2004 г.
