

УДК 546.281/261

ВЛИЯНИЕ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ НА ГОРЕНИЕ СМЕСИ КРЕМНИЯ И САЖИ В АЗОТЕ

Барина Т.В., Игнатьева Т.И., Барин В.Ю., Ковалев И.Д., Карозина Ю.А.

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова» РАН, Черногловка, e-mail: tbarinova@ism.ac.ru

Изучено горение смесей кремния и сажи в азоте в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Молярное содержание сажи в смесях составляло 0,7 – 0,8. Показано, что добавки $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ активизируют процесс горения. Однако инициировать горение в смесях с содержанием сажи выше 0,8 не удалось. Продуктами горения являются композиционные порошки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Зависимость содержания SiC от давления азота в полученных порошках носит экстремальный характер. Максимальное содержание SiC составило 70 % для смеси $\text{Si}+0,7\text{C}+0,005\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при давлении азота 7 МПа. Установлено, что фазовый состав продуктов горения не зависит от количества введенного $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Продукт получен в виде цилиндрического блока с плотными стенками и рыхлой центральной частью. Продукт горения в центральной части представляет собой одномерные кристаллы, в том числе в виде нитей и волокон. Содержание кислорода в этой части продукта составляет менее 1 %.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), композиционные порошки, карбид кремния, одномерные кристаллы

INFLUENCE OF $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ON COMBUSTION OF SILICON AND CARBON BLACK MIXTURES IN NITROGEN

Barinova T.V., Ignatieva T.I., Barinov V.Y., Kovalev I.D., Karozina Y.A.

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, e-mail: tbarinova@ism.ac.ru

Combustion of silicon and carbon black mixtures in nitrogen was studied. It was shown that the additions of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ intensify the combustion process. However it was impossible to initiate combustion in mixtures containing carbon black above 0.8 molar units. For this reason the content of carbon black in the mixtures was 0.7–0.8 molar units. The phase composition of the combustion products were $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ composite and did not depend on the amount of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The maximum content of SiC was 70 % for a mixture of $\text{Si}+0.7\text{C}+0.005\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ at a nitrogen pressure of 7 MPa. The product was obtained in the form of a cylindrical block with dense walls and a loose central part. The central part was one-dimensional crystals in the form of filaments and fibers. The oxygen content in this part was less than 1 % (mass).

Keywords: Self-propagating high-temperature synthesis (SHS), composite powders, silicon carbide, one-dimensional crystals

При горении кремния в режиме СВС в азоте в присутствии хлорного железа и оксалата аммония возможно получение нитрида кремния в виде наноразмерных кристаллов и поликристаллических волокон [1]. Было установлено, что при образовании одномерных кристаллов большую роль играет углерод, входящий в состав оксалата аммония. При этом в продуктах горения карбид кремния не обнаружен. При введении дополнительных количеств сажи в шихту углерод может прореагировать с кремнием с образованием SiC, тем более, что железо и его соединения являются очень активными катализаторами для этой реакции. Поэтому при горении кремния в азоте в присутствии сажи и хлорного железа появляется возможность получения композиционных порошков $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ в виде ультрадисперсных и наноразмерных порошков, которые, как известно, обладают высокими эксплуатационными характеристиками и являются потенциальными материалами для высокотемпературных применений. Получить ком-

позиционные порошки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ с высоким содержанием карбида кремния из элементов в условиях СВС довольно сложно, поскольку реакция взаимодействия кремния и углерода имеет недостаточный тепловой эффект для обеспечения самораспространяющегося режима горения. Наиболее активно синтез SiC в режиме СВС идет при использовании тепла сильно экзотермической реакции образования Si_3N_4 при горении кремния в азоте [2–5], особенно в присутствии активных добавок [6].

Цель работы: исследование влияния хлорного железа как активной добавки на горение смесей кремния и сажи в азоте.

Материалы и методы исследования

В работе использовали Si марки КРО, $S_{\text{уд}} = 1,6 \text{ м}^2/\text{г}$; сажу марки П-804Т с размером частиц от 1 до 2 мкм и $S_{\text{уд}} = 12 \text{ м}^2/\text{г}$; кристаллогидрат хлорного железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (далее FeCl_3). Для получения композиционных порошков с высоким содержанием SiC были составлены шихтовые смеси кремния и сажи с молярным содержанием сажи от 0,7. Смешивание шихтовых составов осуществляли в фарфоровой ступке. Наве-

ски шихты весом до 40 г насыпной плотности помещали в кварцевый стакан диаметром 35 мм 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. Проведение синтеза в кварцевом стакане обеспечивает более высокое содержание карбида в продуктах реакции [6].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М с применением CuK_α излучения. Соотношение между фазами продукта рассчитывали по методу корундовых чисел. Морфологию продуктов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения ULTRA plus (Германия, Карл Цейс) и электронного микроскопа LEO_1450 с встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 350 (EDS).

Результаты исследования и их обсуждение

Инициировать горение в шихтовых смесях $\text{Si}+0,7\text{C}$ при давлении азота до 7 МПа не удалось. Для активации процесса горения в состав смеси вводили FeCl_3 .

В результате СВС все образцы продуктов были получены в виде цилиндрических блоков, состоящих из плотной краевой поверхности (толщина 3–4 мм) и рыхлой основной массы. На поверхности сгоревших образцов мог присутствовать непрореагировавший слой исходной шихты толщиной до 1 мм, что, очевидно, связано с теплопотерями в процессе синтеза из-за малого диаметра образца.

На рис. 1а и 1б представлены данные РФА центральной и краевой частей для смеси $\text{Si} + 0,7\text{C} + 0,005 \text{FeCl}_3$ при давлении азота 6,5 МПа.

На рис. 2 (а-в) показаны данные исследования морфологии кристаллов центральной и краевой областей продукта.

В центральной части полученного продукта кристаллы большей частью имеют вид нитей и поликристаллических волокон. Также присутствуют кристаллы неправильной округлой формы с сечением порядка 100 нм, собранных в рыхлые образования шаровидной формы (рис. 2а). На рис. 2б представлены волокна при большем увеличении. Видно, что волокна составлены из более мелких кристаллов вытянутой формы. Характерной формой кристаллов плотной краевой области являются палочкообразные кристаллы с близкими размерами – длиной до 3 мкм и сечением 160 нм (рис. 2в), а также шаровидные образования кристаллов округлой формы диаметром менее 100 нм.

При горении смеси $\text{Si}+0,7\text{C}+0,005\text{FeCl}_3$ ($P(\text{N}_2)=6,5$ МПа) в виде насыпки в кварцевой лодочке продукт получен в виде плотного спека, что связано с увеличением скорости фильтрации азота, приводящим к увеличению T_r и прохождению синтеза в более жестких условиях, чем в стакане. Как и при горении в стакане, в центральной части образца продукт состоит только из двух фаз SiC и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ образующихся примерно в равных количествах. Микроструктура продукта представлена двумя типами кристаллов, образующих спеченные конгломераты, – кристаллы округлой формы с размерами 1 мкм и типичные кристаллы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с размерами 10 и более мкм.

На рис. 3 представлены зависимости состава продуктов горения смеси $\text{Si}+0,7\text{C}+0,005\text{FeCl}_3$ от давления азота (P_{N_2}).

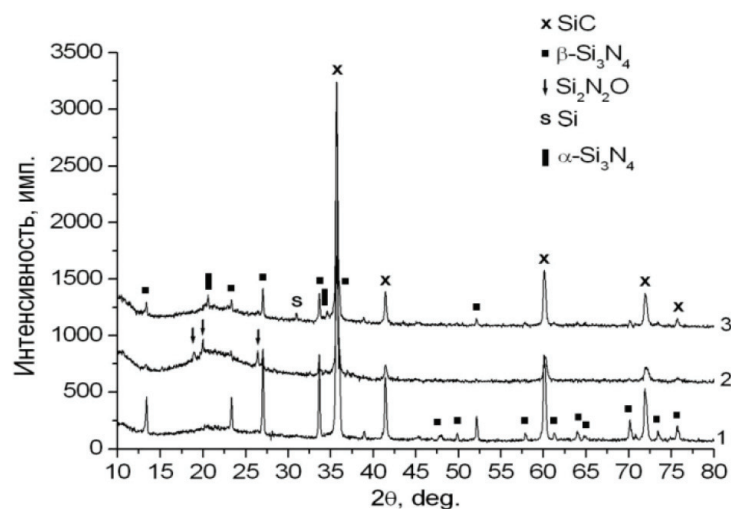


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов горения смеси $\text{Si}+0,7\text{C}+0,005 \text{FeCl}_3$ (1 – центр, 2 – край) и смеси $\text{Si}+0,8\text{C}+0,005 \text{FeCl}_3$ (3)

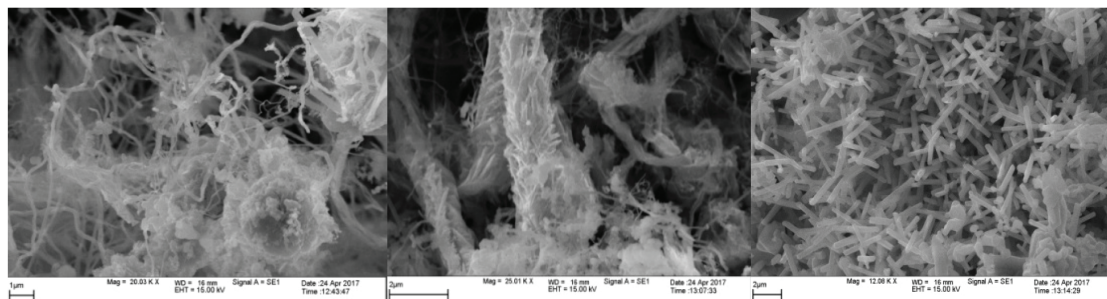


Рис. 2. Структура продуктов горения смеси $Si+0,7C+0,005 FeCl_3$:
а, б – центральная часть, в – краевая область

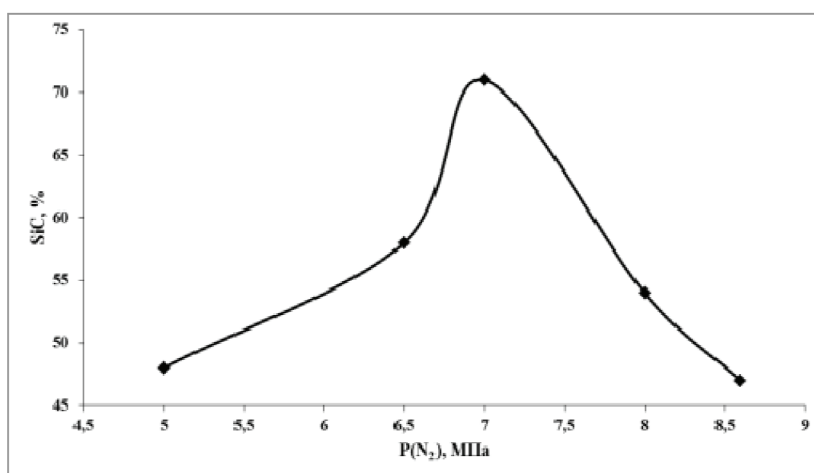


Рис. 3. Зависимость содержания SiC от давления азота для смеси $Si+0,7C+0,005FeCl_3$.

Из рисунка видно, что оптимальное давление азота для получения максимального содержания в продукте SiC, равное 70%, составляет 7 МПа. Инициировать горение в смесях при давлении азота менее 5 МПа не удалось.

При горении смесей $Si+0,8C+0,005FeCl_3$ максимальное содержание SiC составило 65% при давлении азота 6,5 МПа. Очевидно, в составе продуктов горения остался свободный углерод. Данные РФА представлены на рис. 1(3). В смесях с содержанием сажи выше 0,8 инициировать горение не удалось.

Увеличение содержания добавок хлорного железа практически не сказалось на фазовом составе продуктов горения.

В таблице представлены данные химического анализа и содержание фаз продуктов горения шихтового состава $Si+0,7C+0,005FeCl_3$ ($P(N_2)=6,5$ МПа). Продукт горения в центральной части отличается низким содержанием кислорода, что может быть связано как с его выгоранием в виде CO и CO₂, так и удалением кислородсодержащих газов из более горячей центральной области в более холодные слои у стенок стакана. Содержание SiC в продукте горения не соответствует расчетному составу, что можно объяснить как выгоранием части углерода, так и, возможно, оставшимся в продукте свободным углеродом.

Данные химического анализа

Образец №	Фазы, РФА (%)	Элемент, мас. %				
		Si(своб)	N	C (общ)	O	Fe
1 (центр)	$\beta-Si_3N_4$ (42%); SiC (58%);	0,17	18,3	19,6	0,68	
2 (край)	$\beta-Si_3N_4$ (19%); SiC (57%); Si_2N_2O (23%) Si (1%)	0,75	14,6	19,4	4,2	0,67

Выводы

Показано, что добавки $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ активизируют горение в азоте смесей кремния и сажи с мольным содержанием сажи 0,7 – 0,8. Инициировать горение с большим содержанием сажи в выбранных условиях не удалось. Получены композиционные порошки $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$ с содержанием SiC до 70%. Определена зависимость состава продуктов горения от давления азота. Полученные порошки в центральной части блока продукта состоят в основном из одномерных кристаллов, в том числе нитей и поликристаллических волокон. В краевой области характерной формой кристаллов являются палочкообразные кристаллы длиной порядка 3 мкм и толщиной до 160 нм и шарообразные образования, состоящие из кристаллов округлой формы до 100 нм в диаметре.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 16-03-00360

Список литературы

1. Barinova T.V., Borovinskaya I.P., Ignateva T.I., Barinov Y.N., Shchukin A.S. Polycrystalline Silicon Nitride Fibers by Combustion Synthesis. //Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. – 2016. – V. 25, №.4. – P. 224–228.
2. Чухломина Л.Н. Химически и термически сопряженный синтез композиций на основе нитрида кремния с использованием ферросилиция // Стекло и керамика. – 2009. – № 8. – С. 8 – 10.
3. 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. № 11. – P. 3214–3517.
4. Kata D., Pumpuch R. Combustion synthesis of multiphase powders in the Si-C-N system. //Solid State Ionics. – 1997. V.101–103. – P. 65–70.
5. Barinova T.V., Borovinskaya I.P. Combustion of Silicon Powders Containing Organic Additives in Nitrogen Gas under Pressure: 2. Composition of CombustionProducts // Int. J. SHS. – 2009. V. 18. № 1. – P. 30–33.
6. Хачатрян Г.Л., Арутюнян А.Б., Харатян С.Л. Активированное горение смеси "кремний-углерод" в азоте и СВС композиционных керамических порошков $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ и карбида кремния // Физика горения и взрыва. – 2006. – Т. 42., № 5. – С. 56–62.