

УДК 546.27/.171.1

ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ ПОРОШКОВ Si_3N_4 ИЗ ПРОДУКТОВ СВС. ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА НА МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Игнатьева Т.И., Барина Т.В., Семенова В.Н., Барин В.Ю.

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

Установлено образование наноразмерных частиц нитрида кремния при горении кремния в азоте и характерных для этого класса веществ явлений самоорганизации, самосборки и др. Исследовалось влияние выщелачивания нитрида кремния из спеков, получаемых методом СВС, на изменение морфологии и размера частиц. Установлено, что выделяемые порошки Si_3N_4 имеют структуру вторичных сферических частиц, составленных из первичных ультра- или наноразмерных частиц. Методом химического диспергирования проведено разделение исследуемых порошков Si_3N_4 на фракции, различающиеся размером и микроструктурой частиц. Ультрадисперсные частицы легкой фракции формируются в виде однородных стержней. Мелкокристаллическая фракция образована полыми кристаллами, собранными в глобулы. Микроструктурным анализом было установлено, что стенки кристаллов составлены из наноразмерных частиц Si_3N_4 . Методом СВС в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и последующем выщелачивании получен ультрадисперсный однородный по структуре порошок $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид кремния, нанодисперсные порошки, химическое диспергирование

LEACHING OF Si_3N_4 POWDERS FROM SHS PRODUCTS. EFFECT OF THE PROCESS ON MORPHOLOGY AND PARTICLE SIZE

Ignatieva T.I., Barinova T.V., Semenova V.N., Barinov V.Y.

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

The formation of nanosized silicon nitride particles upon the combustion of silicon in nitrogen and other phenomena typical of substances of this class, such as self-organization and self-assembly, are observed. The effect of leaching of silicon nitride from the sample obtained by the SHS method on the morphology and size of particles was studied. It was established that released Si_3N_4 powders had a structure of secondary spherical particles, composed of primary ultra- or nanosized particles. The method of chemical dispersion was used to separate the Si_3N_4 powders into fractions that differ in the size and microstructure of the particles. Ultrafine particles of light fraction are formed in the form of homogeneous rods. The fine-crystalline fraction is formed by hollow crystals, assembled into globules. Microstructural analysis revealed that the walls of the crystals are composed of nanosized Si_3N_4 particles. Ultra-dispersed homogeneous $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ powder was obtained by the SHS method in the presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and subsequent leaching.

Keywords: self-propagation high-temperature synthesis, silicon nitride, nanopowders, chemical dispergation

Важными характеристиками керамических порошков на основе нитрида кремния являются факторы, определяющие активность к спеканию: размер и форма частиц, степень их агломерации, плотность упаковки исходных продуктов. Свойства керамики на основе Si_3N_4 могут быть улучшены микроструктурой и морфологией зерен, что включает их диаметр, соотношение сторон, распределение зерен по размеру [1, 2], а также химией вторичной фазы, ее составом, количеством, кристаллизацией [3–5]. Обычно продукты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) представляют собой спеки, содержащие примеси свободного кремния, углерода и кислорода. Для получения порошков требуется их дальнейшая переработка. Это можно осуществить либо механическим измельчением, что приводит к еще большему загрязнению, либо химической обработкой.

При химико-термической обработке измельченного спека СВС-продукта соответствующими растворами происходит удаление примесей, растворение дефектных слоев на границе кристаллитов. В результате этого спек распадается на монокристаллические частицы, размеры которых могут соответствовать размерам первичных кристаллитов, сформировавшихся во фронте горения в процессе СВС, и не превышать 100–200 нм. Кроме разрушения агломератов, происходит также равномерное уменьшение объема частиц синтезированного соединения в результате их частичного растворения. При этом сами первичные кристаллиты сохраняют химический состав.

Ранее нами было показано, что химико-термическая обработка продуктов СВС в различных средах (химическое диспергирование) позволяет получить однородное распределение ультрадисперсных и наноразмерных частиц [6, 7].

Цель проводимого исследования – синтез по технологии СВС порошков нитрида кремния и выщелачивание их в условиях, при которых возможно получение порошков с наименьшим размером частиц.

Эксперимент. Образующиеся в процессе СВС спеки механически измельчали, а затем проводили последовательное химическое выщелачивание порошков нитрида кремния водными растворами КОН разной концентрации, а также растворами соляной кислоты.

Микроструктуру очищенных продуктов исследовали на электронном микроскопе LEO-1450 с встроенным рентгеновским анализатором INCA ENERGY 350 (EDS). Химический анализ на содержание основных (Si, N, O) и примесных элементов проводили по разработанным методикам анализа тугоплавких соединений.

Результаты и обсуждение. Микроструктурный анализ измельченных спеков показал, что порошки состояли из плотных агломератов, покрытых пленкой свободного кремния. Спеченные продукты, выделяемые в результате выщелачивания, распадались на отдельные фракции, различающиеся цветом (темные и светлые), микроструктурой, размером частиц. Были выделены два типа фракций: темная мелкокристаллическая и светлая хлопьевидная. Основное различие химического состава фракций состояло в содержании свободного кремния, не удалившегося в процессе синтеза и щелочной обработки продукта. В темной фракции содержалось 10–20 % свободного кремния, который, покрывая тонкой пленкой кристаллы Si_3N_4 , придавал им темный вид. Для удале-

ния свободного кремния из темной фракции применялась длительная обработка порошка концентрированным (до 40 % концентрации) раствором КОН. При этом микроструктура порошка не изменилась. Содержание свободного кремния уменьшилось до 1,3 % (масс.) вместо 10–20 % (масс.).

Светлая фракция содержала не более 1 % свободного кремния. Рентгенофазовым и химическим анализом было установлено, что при диспергировании 5%-м раствором КОН светлая хлопьевидная фракция полностью очищается от свободного кремния.

Полнота протекания реакции СВС и, соответственно, количество светлой и темной фракций зависели от условий синтеза.

В качестве примера приведены условия синтеза, химический анализ измельченных спеков СВС (табл. 1) и выделенных химическим диспергированием в кислых и щелочных растворах порошков Si_3N_4 (табл. 2).

Основу темной фракции порошка Оп.1 составляли наноразмерные частицы Si_3N_4 , представляющие собой ультрадисперсные стержни гексагональной структуры, полые внутри. Диаметр стержней 8–15 мкм, длина – в диапазоне 30–50 мкм (рис. 1а). Микроструктура стержней отчетливо проявлялась после растворения поверхностных дефектов при химико-термической обработке. Стержни состояли из слоистых пластин, образованных, по данным микроанализа, свободным кремнием. Внутренность слоев была заполнена наноразмерными частицами длиной менее 300 нм, толщиной 50–70 нм и формой, характерной для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рис. 1б)

Таблица 1

Условия синтеза и состав продуктов СВС

Опыт	Состав шихты	P_n , атм	Состав продуктов синтеза				
			% N	% $\text{Si}_{(\text{об})}$	% $\text{Si}_{(\text{своб})}$	% Si_3N_4	% Fe
Оп. 1	95 %Si+5 %NaCl	40	34,0	61,5	10,3	85,2	
Оп. 2	95 %Si+5 %NaCl	60	37,6	66,0	9,4	94,2	
Оп. 3	Si+5 % NH_4Cl + 2,4 % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	90			0,23	99,8	0,04

Таблица 2

Химический анализ фракций Si_3N_4 , выделяемых при химическом диспергировании

Образец	Выделенная фракция	Химический анализ				
		% N	% $\text{Si}_{\text{общ}}$	% Si_3N_4	% $\text{Si}_{\text{своб.}}$	% O
Оп. 1	Светлая	38,0	54,5	95,2	0,3	0,95
	Темная	31,9	61,2	80,0	12,9	0,74
Оп. 2	Светлая	39,4	62,4	98,7	0,7	
	Темная	31,7	58,4	79,4	10,4	
Оп. 3	Светлая	40,4	58,9	100,0	0,3	

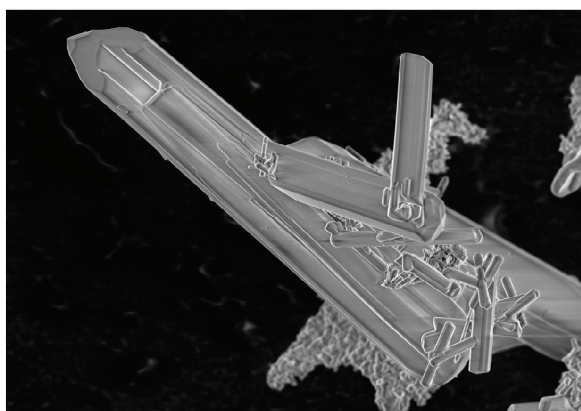
Стержни были собраны в хорошо сформированные спеченные сферические агломераты и представляли собой либо идеальный шар диаметром ~ 100 мкм, либо сферу с развитой внутренней пористостью такого же размера (рис. 2а). Микроструктура светлой фракции Оп.1 – в основном не до конца сформированные светлые полупрозрачные округлые «стержни» диаметром 200–300 нм и длиной ~ 2 –3 мкм (рис. 2б).

Темная фракция порошка Оп. 2 также состояла из ультрадисперсных 4–6-гран-

ных стержней, полых внутри, однако в этом случае правильные сферические частицы не образовывались. Стержни были составлены в цепочки или образовывали бесформенные агломераты (рис. 3а). Содержание свободного кремния, даже после щелочной обработки, в Оп. 2 составляло 10 %.

Как и в Оп. 1, светлая фракция Оп. 2 состояла из цепочек, образуемых прозрачными округлыми стержнями, различающимися по размеру (рис. 3б).

а



б

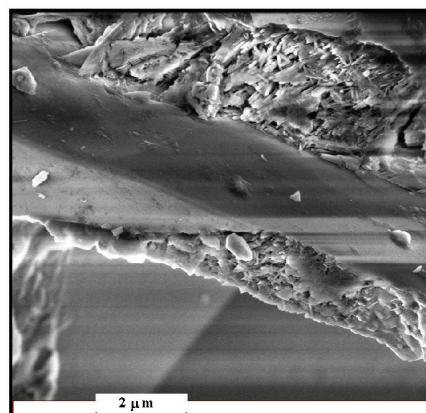
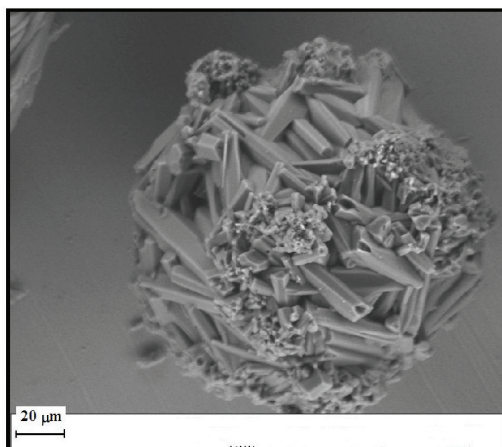


Рис. 1. Микроструктура ультрадисперсных частиц Si_3N_4

а



б

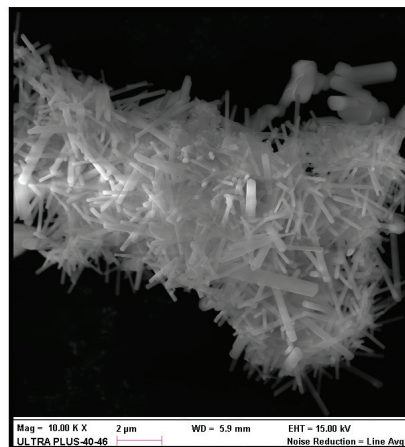
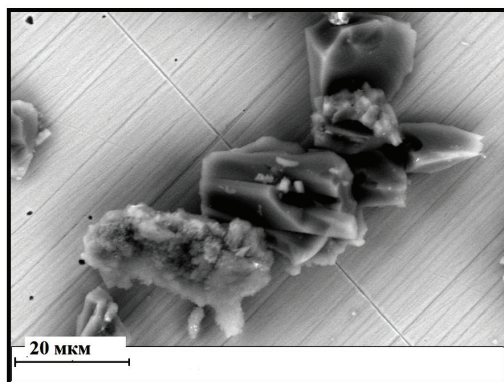


Рис. 2. Микроструктура порошка Оп. 1:
а – темная фракция; б – светлая фракция

а



б

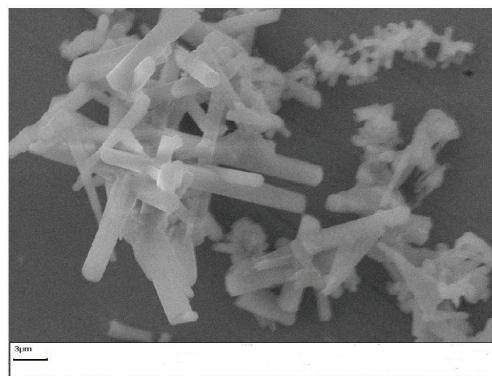


Рис. 3. Микроструктура порошка Оп. 2:
а – темная фракция; б – светлая фракция

При введении в шихту смешанной неорганической добавки ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) было установлено, что усредненный измельченный спек содержал небольшое количество свободного кремния, что свидетельствовало о полноте протекания синтеза (табл. 1). Выход очищенной фракции составлял почти 100% (вес.). Выщелачиванием выделялась только одна фракция, представляющая собой рыхлые агломераты, составленные из однородных ультрадисперсных прозрачных стержней (рис. 4).

Таким образом, дальнейшее исследование влияния условий выщелачивания ни-

трида кремния, получаемого по технологии СВС, на микроструктуру и фазоразделение синтезированного порошка позволит выделить однородные порошки заданной формы, что очень важно, особенно при компактировании. Характеристика ультрадисперсных и наноразмерных порошков нитрида кремния находится под влиянием их формы, степени агломерирования и распределения размера частиц. Желательно иметь сферические агломераты одинакового размера или однородный порошок ультрадисперсного Si_3N_4 , составленный из однородных частиц, одинаково направленных.

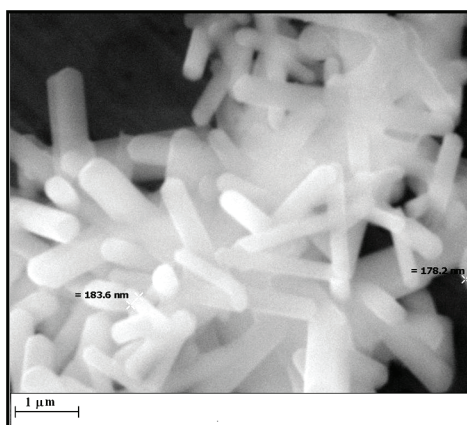


Рис. 4. Микроструктура однородного порошка Si_3N_4 , образующегося в присутствии добавки $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Оп.3)

Заключение

Химическим диспергированием установлено, что порошки нитрида кремния, получаемые СВС с неорганическими добавками, имеют структуру вторичных сферических частиц, составленных из первичных ультра- или наноразмерных частиц. Наиболее чистые, мелкодисперсные и однородные продукты получают в результате последовательного использования нескольких растворителей различного состава, позволяющих удалять как примеси, входящие в состав продукта синтеза, так и промежуточные продукты, образующиеся при выделении целевого продукта из смеси.

При подборе способов выделения таких частиц из продуктов синтеза метод СВС может стать эффективным для получения ультра- и наноразмерных порошков различной структуры, в том числе и в промышленном масштабе.

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

Список литературы

1. Peillon F.C., Thevenot F. Microstructural designing of silicon nitride related to toughness // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – V. 22. – P. 271–278.
2. Cinibulk M.K., Thomas G., Johnson S.M. Fabrication and Secondary-Phase Crystallization of Rare-Earth Disilicate–Silicon Nitride Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. 75. P. 2037–2043.
3. Kleebe H.J., Pezzotti G., Ziegler G. Microstructure and fracture toughness of Si₃N₄ ceramics: Combined roles of grain morphology and secondary phase chemistry // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. V. 82. – P. 1857–1867.
4. Pezzotti G., Kleebe H.J. Effect of Residual Microstresses at Crystalline Multigrain Junctions on the Toughness of Silicon Nitride // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. V. 19. P. 451–455.
5. Guo S.Q., Hirosaki N., Nishimura T., Yamamoto Y., Mitomo M. Hot-pressed silicon nitride with Lu₂O₃ additives: oxidation and its effect on strength // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. V. 86. P. 1900–1905.
6. Игнатьева Т.И., Милосердова О.М., Семенова В.Н., Боровинская И.П. Химическое диспергирование как метод выделения ультрадисперсных и наноразмерных порошков TiC // Перспект. матер. – 2009. – № 3. С. 82–87.
7. Borovinskaya I.P., Barinova T.V., Vershinnikov V.I., Ignat'eva T.I. SHS of Ultrafine and Nanosized Refractory Powders: An Autoreview // Int. J. SHS. – 2010. – V. 19. № 2. – P. 116–121.