

# Исследование возможности синтеза нитрида кремния из песка по азидной технологии СВС

## Investigation of the possibility of synthesis of silicon nitride from sand using the azide SHS technology

УДК 546

Получено: 23.07.2022

Одобрено: 09.08.2022

Опубликовано: 25.09.2022

### Кондратьева Л.А.

Д-р техн. наук, профессор кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» Самарского государственного технического университета  
e-mail: schiglou@yandex.ru

### Kondratieva L.A.

doctor of technical sciences, professor of the department of «Metal science, powder metallurgy, nanomaterials» of Samara state technical University  
e-mail: schiglou@yandex.ru

### Аннотация

Изучена возможность синтеза нитрида кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из песка с добавлением в реакционную шихту в качестве твердого источника азота азид натрия. Проведены термодинамические расчеты возможности взаимодействия компонентов шихты при нагревании, и проанализированы значения адиабатической температуры горения и энтальпии реакций. Установлено, что рассматриваемые реакционные шихты не способны к самоподдерживающейся реакции горения и получение нитрида кремния из песка по азидной технологии СВС в системах « $3\text{SiO}_2 + 18\text{NaN}_3$ » и « $\text{SiO}_2 + 4\text{NaN}_3 + 8\text{Si}$ » затруднительно.

**Ключевые слова:** песок, азид натрия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид кремния.

### Abstract

The possibility of silicon nitride synthesis by self-propagating high-temperature synthesis from sand with the addition of sodium azide as a solid nitrogen source to the reaction charge has been studied. Thermodynamic calculations of the possibility of interaction of the charge components during heating are carried out and the values of the adiabatic gorenje temperature and enthalpy of reactions are analyzed. It was found that the reaction charges under consideration are not capable of a self-sustaining combustion reaction gorenje and it is difficult to obtain silicon nitride from sand using the azide SHS technology in the systems « $3\text{SiO}_2 + 18\text{NaN}_3$ » and « $\text{SiO}_2 + 4\text{NaN}_3 + 8\text{Si}$ ».

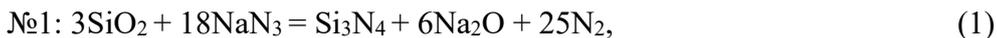
**Keywords:** sand; sodium azide; self-propagating high-temperature synthesis; silicon nitride.

Для исследования возможности получения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нитрида кремния в качестве одного из реагентов реакционной шихты был выбран песок. Песок – это рыхлая осадочная горная порода, состоящая из зёрен минералов разрушенных

горных пород. Известно, что песок состоит на 98% из оксида кремния  $\text{SiO}_2$ , а в остальные 2% входят оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и оксид железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Использование природного речного песка в качестве реагента для получения нитрида кремния экономически выгоднее в связи с его небольшой стоимостью в сравнении с очищенным порошком  $\text{SiO}_2$ .

Исследование возможности синтеза нитрида кремния из песка по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз) проводилось на лабораторной установке СВС-Аз в вытяжном шкафу (рис. 1) [1, 2].

Но первоначально были проведены термодинамические расчеты возможности получения нитрида кремния по стехиометрическим уравнениям реакций СВС-Аз:



Термодинамические расчеты были проведены с помощью программы «Thermo» и представлены в табл. 1. Расчеты проводились с учетом давления газа 40 атм.

В результате термодинамических расчетов были получены данные по теоретической адиабатической температуре взаимодействия реагентов ( $T_{\text{ад}}$ ), количестве газовых продуктов ( $N$ ), составе продуктов синтеза и энтальпии ( $H$ ).



Рис. 1. Лабораторная установка СВС-Аз в вытяжном шкафу

Таблица 1

Результаты термодинамических расчетов по стехиометрическим уравнениям реакций СВС-Аз №1 « $3\text{SiO}_2 + 18\text{NaN}_3$ » и №2 « $\text{SiO}_2 + 4\text{NaN}_3 + 8\text{Si}$ »

Уравнение реакции	$T_{\text{ад}}$ , К	$N$ , моль	Состав продуктов синтеза, моль*						$H$ , кДж
			Na (G)	$\text{N}_2$ (G)	$\text{Si}_3\text{N}_4$ (C)	$\text{Na}_2\text{O}$		$\text{O}_2$ (G)	
						(G)	(L)		
№1	509	31	6	25	1	6	-	-	-2332,22
№2	2350	3,43	1,93	-	3	0,53	0,49	0,96	-819,99

\*G – газ, L – жидкость, C – твердое тело.

Во всех системах при расчетах получились отрицательные значения энтальпии. Это указывает на то, что реакция горения смеси исходных компонентов проходит с выделением теплоты и является экзотермической. Расчеты показали,

что в процессе синтеза двойной системы №1 и тройной системы №2 кроме  $Si_3N_4$  в твердом виде образуются и другие продукты: Na (газ),  $N_2$  (газ),  $Na_2O$  (газ),  $Na_2O$  (жидкость),  $O_2$  (газ). Однако, теоретическая адиабатическая температура реакции взаимодействия оксида кремния (песка) с азидом натрия равна 509 К, т.е. является недостаточной для образования нитрида кремния из этой смеси в режиме горения.

Экспериментальные исследования проводились в лабораторном реакторе СВС-Аз постоянного давления. Исходные реагенты двойной системы №1  $SiO_2$  в количестве 2,79 г. и  $NaN_3$  в количестве 17,98 г. перемешивали в фарфоровой ступке. Цвет исходной шихты получился светло-серый. Затем шихту насыпали в кальковый стаканчик, загружали в реактор и проводили поджигание шихты – синтез продукта.

Аналогичным образом проводились исследования по возможности получения нитрида кремния из тройной системы №2. Исходные реагенты  $SiO_2$  в количестве 2,52 г,  $NaN_3$  в количестве 10,79 г. и Si в количестве 9,30 г. перемешивали в фарфоровой ступке. Цвет исходной шихты получился темно-серым, так как в исходном составе присутствовал порошок кремния темно-серого цвета. Затем кальковый стаканчик заполняли шихтой, загружали в реактор и проводили поджигание шихты – синтез продукта.

В результате проведенных исследований по синтезу нитрида кремния в лабораторном реакторе СВС-Аз из систем №1 и №2 было установлено, что шихта не сгорела, оставшись в исходном состоянии смесью реагентов. Однако, вокруг нагретой вольфрамовой спирали произошло реагирование компонентов шихты между собой [3]. Об этом можно судить по небольшому участку сгоревшего калькового стаканчика (рис. 2а и 2б).

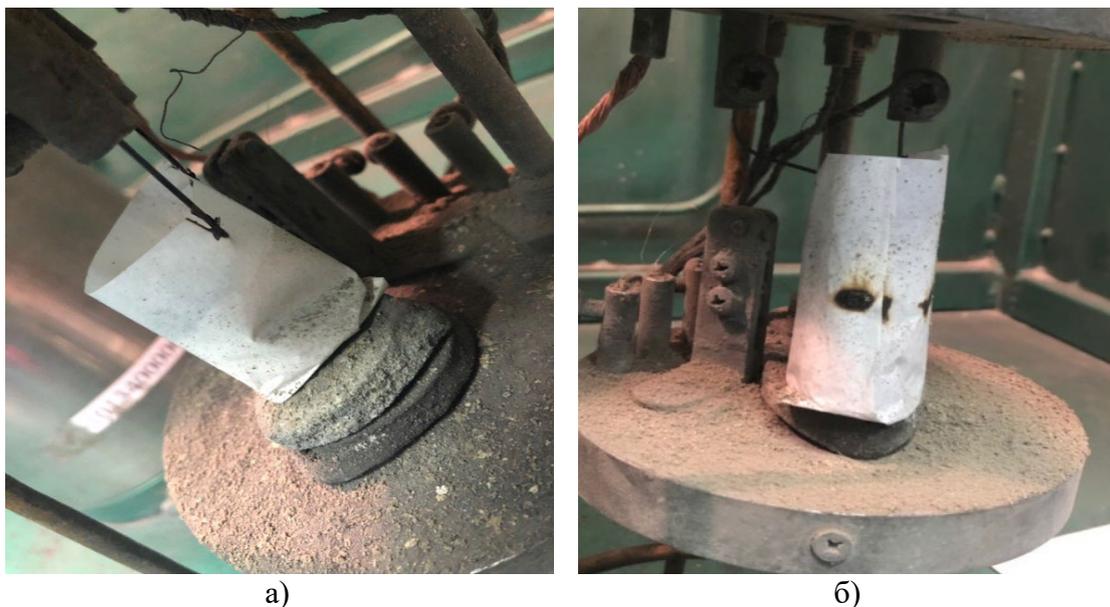
После извлечения из реактора несгоревшего образца и изъятия из него вольфрамой спирали было установлено образование продукта реакции высокотемпературного взаимодействия на вольфрамовой спирали слоем в 3-5 миллиметра (рис. 3).

При визуальном рассмотрении продукта, получившегося на вольфрамой спирали, можно увидеть, что:

- продукт синтеза на спирали из реакции в системе №1 имеет темно-серый и светло-серый цвет. Установлено, что на спирали находится в расплавленном состоянии смесь продуктов – нитрид кремния (светло-серого цвета) и кремний (темно-серого цвета). Расплавленный продукт снять со спирали не удалось.

- продукт синтеза на спирали из реакции в системе №2 имеет темно-серый цвет, практически черный. Установлено, что на спирали находится агломерат частиц кремния, разрушающийся при снятии продукта с вольфрамовой спирали.

Температуру взаимодействия компонентов установить не удалось, так как химическая реакция между нагретыми компонентами оказалась не способной к самоподдерживающемуся распространению, и фронт горения не дошел до размещенных в образце термопар.



**Рис. 2.** Образцы с шихтой после зажигания и извлечения из реактора СВС-Аз  
а)  $\langle \text{SiO}_2 + \text{NaN}_3 \rangle$ ; б)  $\langle \text{SiO}_2 + \text{NaN}_3 + \text{Si} \rangle$

Также о реакции взаимодействия компонентов шихты в форме горения говорит тот факт, что на поверхности предметного столика лабораторного реактора лежал мелкодисперсный порошок серо-бежевого цвета (рис. 4).



**Рис. 3.** Вольфрамовая спираль из несгоревшего образца, с образовавшимся на них продуктом высокотемпературного взаимодействия компонентов шихты: а)  $\langle \text{SiO}_2 + \text{NaN}_3 \rangle$ ; б)  $\langle \text{SiO}_2 + \text{NaN}_3 + \text{Si} \rangle$

Это указывает на то, что после нагревания вольфрамой спирали реакция взаимодействия реагентов шихты, около спирали началась бурно, с резкого образования большого количества газообразных веществ, которые вылетев через верх за пределы калькового стаканчика конденсировали на предметном столике, а также на стенках и дне реактора [4]. Но в связи с тем, что химическая реакция между реагентами была слабоэкзотермической, и не способной к высокотемпературному распространению, то «загорание» образца не успев начаться вокруг нагретой спирали быстро завершилось, не распространившись по шихте.



**Рис. 4.** Порошок на предметном столике после поджигания шихты

Таким образом, проведенные исследования по возможности синтеза  $\text{Si}_3\text{N}_4$  по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза показали, что твердопламенное горение реакционных шихт №1 « $\text{SiO}_2 + \text{NaN}_3$ » и №2 « $\text{SiO}_2 + \text{NaN}_3 + \text{Si}$ » не происходит, горение не успев начаться сразу же завершалось. Такое поведение реакционной шихты указывает на ее слабозкотермическую реакцию взаимодействия реагентов. Поэтому, на основании полученных экспериментальных результатов, можно предположить, что получение нитрида кремния из систем №1 « $\text{SiO}_2 + \text{NaN}_3$ » и №2 « $\text{SiO}_2 + \text{NaN}_3 + \text{Si}$ » в принципе возможно, если решить вопрос с нагревом и поддержанием температуры реакционной шихты для прохождения высокотемпературной реакции взаимодействия компонентов в виде горения.

### **Литература**

1. Бичуров Г.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций [Текст]: монография // Г.В. Бичуров, Л.А. Шиганова (Л.А. Кондратьева), Ю.В. Титова. - М.: Машиностроение, 2012. - 519 с.
2. Кондратьева Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков нитридных композиций  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ ,  $\text{AlN-BN}$ ,  $\text{AlN-TiN}$ ,  $\text{BN-TiN}$  с применением азиды натрия и галоидных солей [Текст]: дисс...докт.техн.наук. / Л.А. Кондратьева. - Самара: СамГТУ, 2018. - 881 с.
3. Кондратьева Л.А. Роль вольфрамовой спирали в азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [Текст] / Л.А. Кондратьева // Журнал технических исследований, Т.5, №4, 2019.- С. 40-42.
4. Кондратьева Л.А. Изучение возможности получения из осадочной горной породы порошка нитрида кремния / Л.А. Кондратьева // Современные материалы, техника и технологии, №5 (26). - Курск, 2019. - С. 62-67.