

Изучение влияния на продукт самораспространяющегося высокотемпературного синтеза увеличения концентрации одного из компонентов в исходной шихте

To study the effect of an increase in the concentration of one of the components in the initial charge on the product of self-propagating high-temperature synthesis

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

В работе показано влияние разного количества исходных компонентов на структуру и фазовый состав получаемого в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза конечного продукта. Продукт представлял собой порошок, морфология которого также как и состав сильно связаны с количественным значением компонентов в исходных шихтах. Экспериментально было показано, что чем больше в шихте галоидной соли бора, тем выше температура синтеза.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, нитрид кремния, нитрид бора, фазовый состав, структура.

Abstract

The paper shows the effect of different amounts of initial components on the structure and phase composition of the final product obtained in the mode of self-propagating high-temperature synthesis. The product was a powder, the morphology of which, as well as the composition, are strongly related to the quantitative value of the components in the initial charges. It has been experimentally shown that the more boron halide salt in the charge, the higher the synthesis temperature.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, silicon nitride, boron nitride, phase composition, structure.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - это экзотермический химический процесс, протекающий в режиме горения в шихтах, состоящих из порошков металлов и неметаллов, и приводящий к получению полезных твердых неорганических продуктов [1, 2].

Исследования проводились в лабораторном реакторе СВС, предназначенном специально для синтеза реакционных шихт, в состав которых входит азид натрия и галоидные соли [3]. После синтеза полученный продукт был отправлен для изучения на дифрактометр и растровый

электронный микроскоп. Результаты рентгенофазового анализа конечных продуктов синтеза представлены на рис. 1.

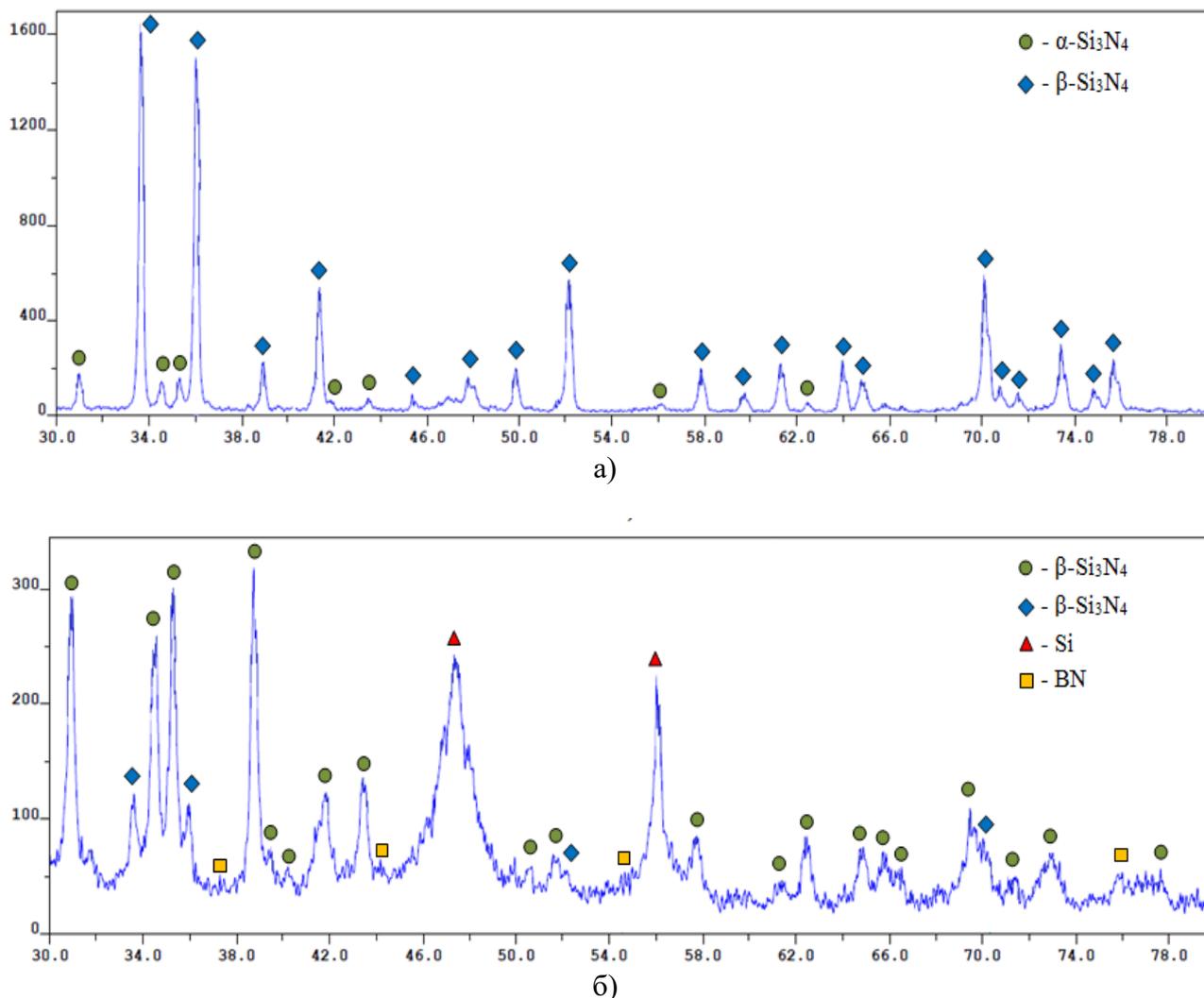


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа конечного продукта, полученного при горении шихты « $xSi+NaN_3+NH_4BF_4$ »:
а) $x_{Si} = 9$ моль и $y_{NH_4BF_4} = 1$ моль; б) $x_{Si} = 3$ моль и $y_{NH_4BF_4} = 3$ моль

После твердопламенного горения шихты « $xSi+NaN_3+yNH_4BF_4$ » в конечном продукте было зафиксировано несколько твердофазных соединений: α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 , BN и Si. Количественное их распределение выглядит следующим образом:

- при $x_{Si} = 9$ моль и $y_{NH_4BF_4} = 1$ моль нитрида кремния β -фазы (β - $Si_3N_4 = 89\%$) больше, чем нитрида кремния α -фазы (α - $Si_3N_4 = 11\%$). Нитрид бора в продукте отсутствует $BN = 0\%$. Таким образом, композиция «нитрид кремния – нитрид бора» при данных условиях не была получена.

- при $x_{Si} = 3$ моль и $y_{NH_4BF_4} = 3$ моль α -фазы нитрида кремния α -фазы (α - $Si_3N_4 = 44\%$) больше, чем нитрида кремния β -фазы (β - $Si_3N_4 = 16\%$). Нитрид бора в конечном продукте присутствует в количестве 8 % ($BN = 8\%$). Кроме того, в продукте было обнаружено большое количество чистого кремния $Si = 32\%$. На дифрактограмме синтезированного продукта (рис. 1б) виден аморфный фон и значительное уширение пика кремния, который указывает на факт того, что частицы кремния в конечном продукте приближаются к нанометровому размеру [4].

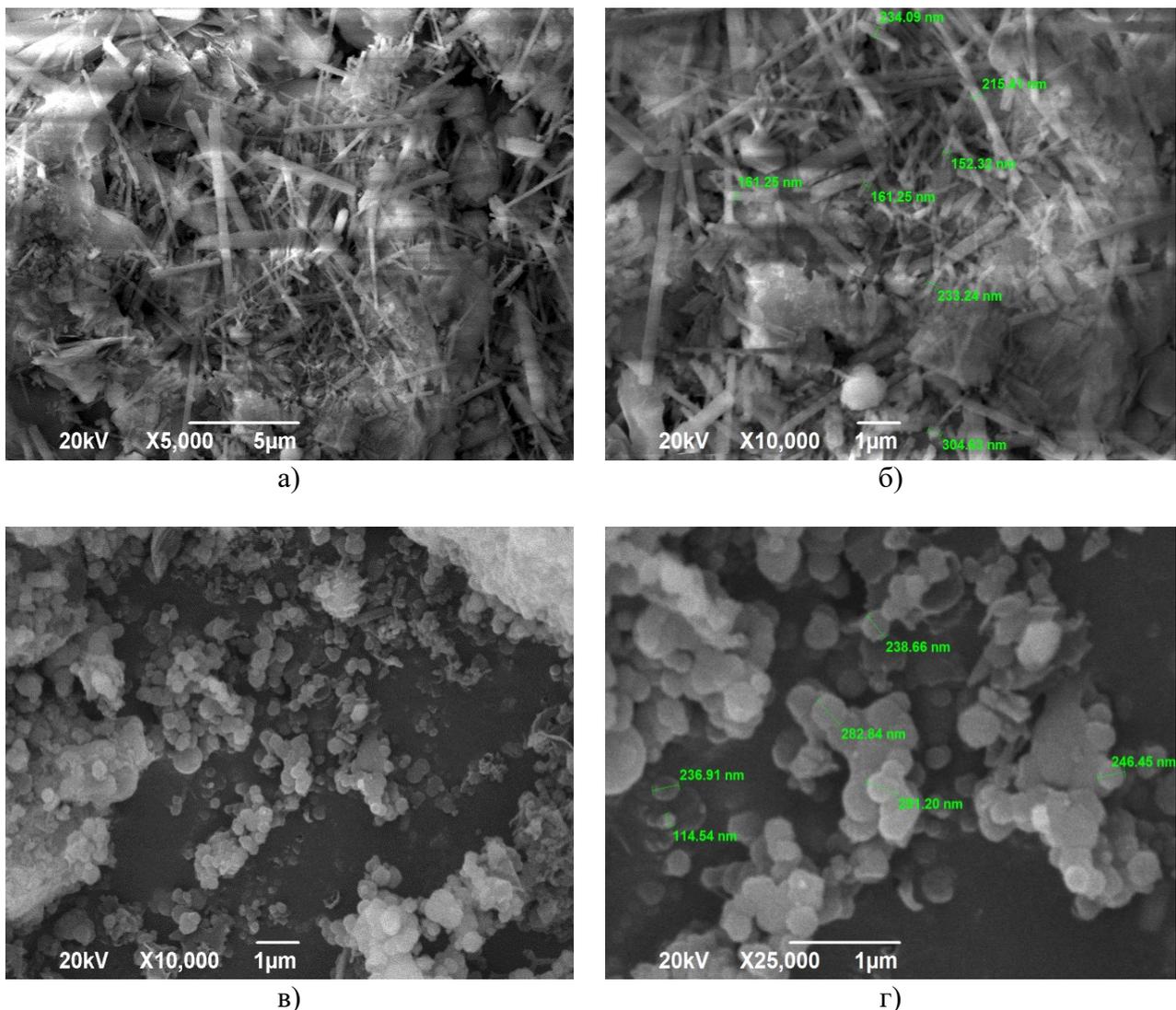


Рис. 2. Микроструктура конечного продукта, полученного при горении шихты « $x\text{Si}+\text{NaN}_3+y\text{NH}_4\text{BF}_4$ »:
 а) и б) $x_{\text{Si}} = 9$ моль и $y_{\text{NH}_4\text{BF}_4} = 1$ моль; в) и г) $x_{\text{Si}} = 3$ моль и $y_{\text{NH}_4\text{BF}_4} = 3$ моль

По внешнему виду РФА (рис. 1) можно судить о примерных значениях температуры, развиваемой в процессе горения исследуемых шихт. Так как известно, что нитрид кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ превращается в β -форму при температуре выше 1400°C , а нитрид кремния $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ стабилен до 1600°C .

Микроструктура конечного продукта, полученного при горении шихты « $\text{Si}+\text{NaN}_3+\text{NH}_4\text{BF}_4$ », представлена на рис. 2.

На рис. 2а и 2б видно, что конечный продукт, полученный при горении шихты « $x\text{Si}+\text{NaN}_3+y\text{NH}_4\text{BF}_4$ » (при $x_{\text{Si}} = 9$ моль и $y_{\text{NH}_4\text{BF}_4} = 1$ моль), представляет собой порошковую смесь из частиц волокнистой формы разной длины и диаметра. Средний размер частиц в диаметре составляет 150-200 нм.

На рис. 2в и 2г видно, что конечный продукт, полученный при горении шихты « $x\text{Si}+\text{NaN}_3+y\text{NH}_4\text{BF}_4$ » (при $x_{\text{Si}} = 3$ моль и $y_{\text{NH}_4\text{BF}_4} = 3$ моль), представляет собой порошковую смесь из сферических частиц. Средний размер частиц в диаметре составляет 200-250 нм [4].

Таким образом, было установлено, что исходный состав шихты значительно влияет на фазовый состав конечного продукта. И чем больше в исходной шихте количества компонента, содержащего бор, а именно галоидной соли NH_4BF_4 , тем ниже температура синтеза, но при

этом увеличивается возможность синтезировать нитридную композицию, в составе которой будет присутствовать нитрид бора.

Литература

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учебное пособие / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. - М.: Машиностроение-1, 2007. - 567 с.

2. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P., Sytchev A.E. SHS of nano-powders. In: Baumard J.F. Lessons in nanotechnology from traditional materials to advanced ceramics // Dijon, France: Techna Group Srl. 2005. P. 1-27.

3. Бичуров Г.В., Шиганова Л.А., Титова Ю.В. Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций: Монография. М.: Машиностроение, 2012. 519 с.

4. Кондратьева Л.А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез порошков нитридных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, AlN-BN , AlN-TiN , BN-TiN с применением азидов натрия и галоидных солей: дис. ... д-ра техн. наук.- Самара: СамГТУ, 2018.- 881 с.