УДК 621.762.2 + 536.46 + 661.689

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКА КАРБИДА КРЕМНИЯ И КОМПОЗИЦИИ НА ЕГО ОСНОВЕ ПО АЗИДНОЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС

© 2013 г. **Ю. В. Титова, А. П. Амосов, А. А. Ермошкин, Ю. М. Марков, Т. Н. Хусаинова, А. В. Попова**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

Ю. В. Титова – аспирант кафедры металловедения, порошковой металлургии, наноматериалов СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, гл. корп.). Тел:. (846) 242-28-89. E-mail: titova600@rambler.ru.
А. П. Амосов – докт. физ.-мат. наук, проф., зав. той же кафедрой. E-mail: mvm@samgtu.ru.
А. А. Ермошкин – ассистент той же кафедры. E-mail: ermandr@yandex.ru.
Ю. М. Марков – канд. техн. наук, доцент той же кафедры.
Т. Н. Хусаинова – студентка магистратуры физико-технологического факультета. E-mail: 666tatianka@mail.ru.
А. В. Попова – студентка магистратуры физико-технологического факультета. E-mail: a.popova91@gmail.com.

Исследовано горение смеси порошков «кремний – азид натрия – гексафторсиликат аммония – углерод – алюминий» в атмосфере азота. Определены условия самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) композиции нанопорошка карбида кремния с нитевидными кристаллами нитрида кремния и флюсом, которую можно использовать в качестве модификатора литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, азид натрия, кремний, алюминий, горение, нанопорошок, карбид кремния, нитрид кремния, флюс, модификатор, композит.

Combustion of «silicon – sodium azide – ammonium hexafluorosilicate – carbon – aluminum» powder mixture in the nitrogen atmosphere has been investigated. The conditions of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of silicon carbide nanopowder composition with silicon nitride whiskers and flux have been determines. The composition can be used as a modifier of casting aluminum alloys and reinforcing phase in age-hardened aluminomatrix composites.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis, sodium azide, silicon, aluminum, combustion, nanopowder, silicon carbide, silicon nitride, flux, modifier, composite.

ВВЕДЕНИЕ

Высокодисперсные микро- и наноразмерные порошки карбида кремния весьма перспективны для создания новых композиционных материалов, так как придают им комплекс уникальных свойств, таких как высокие прочностные показатели, термическая стабильность, химическая стойкость [1, 2]. Они эффективно могут быть использованы в качестве упрочняющей фазы в составе электроосаждаемых покрытий, компонентов конструкционной керамики, элементов спецзащиты и других материалов.

В частности, высокодисперсные порошки SiC являются наиболее распространенной дискретной армирующей фазой в литых алюмоматричных композитах [3]. В последние годы особое внимание уделяется получению литых алюмоматричных композитов с наноразмерными частицами армирующей фазы [4–6]. Уменьшение размеров частиц до наноуровня (не более 0,1 мкм) существенно увеличивает число центров кристаллизации при охлаждении расплава, повышает их седиментационную устойчивость в нем и затрудняет диффузию атомов к растущим кристаллам, способствуя формированию мелкокристаллической структуры. В затвердевшем композите керамические наночастицы работают как барьеры при движении дислокаций по матрице, мешая их движению в тем большей степени, чем меньше расстояние между частицами при увеличении их числа. Все эти эффекты ведут к повышению механических свойств литых изделий при очень малом объеме вводимых частиц.

В настоящее время известно несколько технологий получения высокодисперсных, в том числе наноразмерных, порошков карбида кремния: плазмохимический синтез, плазмодинамический синтез, термическая деструкция карбосилана и др. [7–9]. Но эти способы связаны с большим потреблением электроэнергии, для них требуется дорогое и сложное оборудование, а получаемые порошки имеют сильно дефектную структуру из-за резкого охлаждения продуктов синтеза.

От таких недостатков свободен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, для которого характерны низкие затраты электроэнергии, малая продолжительность процесса, высокая чистота продуктов, возможность получения новых соединений, особенно многофазных композитов, которые трудно синтезировать с использованием других технологий, широкие возможности регулирования дисперсной структуры порошков: от монокристальных зерен до наноразмерных частиц [10, 11].

В работе [12] способ СВС был применен для синтеза высокодисперсного порошка SiC и композиции на его основе Si_3N_4–SiC путем сжигания в атмосфере азота исходной смеси порошков кремния и углерода. В результате была получена смесь очень мелких частиц продукта с достаточно крупными.

С 1970 г. в СамГТУ разрабатывается азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС-Аз), которая позволяет получать микро- и нанопорошки нитридов и композиций на их основе при использовании порошка азида натрия (NaN_3) в качестве азотирующего реагента и галоидных солей [13, 14].

Целью данной работы являлось исследование возможности применения технологии СВС-Аз для получения наноструктурированного порошка карбида кремния, который мог бы быть использован для ввода в жидкий алюминий и образования после затвердевания дискретно-армированного алюмоматричного композита. При этом было необходимо получить преимущественно фазу β-SiC, так как фаза α-SiC плохо смачивается жидким алюминием, особенно в высокодисперсном состоянии, и возникают большие трудности при ее введении и равномерном распределении в расплаве Al.

Эта проблема смачиваемости и ввода настолько остра, что лучше получить не такой чистый, но хорошо усваиваемый расплавом алюминия порошок карбида кремния, чтобы можно было его использовать в изготовлении литых изделий из алюмоматричных композитов. Следует учесть, что фаза β-SiC образуется при температурах меньше 1700 °С, а при $T \geq 1700$ °С она переходит в α-SiC. В этом отношении способ СВС-Аз привлекателен низкими температурами горения.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Стехиометрическое уравнение реакции получения карбида кремния в режиме СВС-Аз выглядит следующим образом:

$$14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 15C = 15SiC + 6NaF + 10N_2 + 4H_2.$$

В качестве исходного сырья использовались: порошок кремния марки КР0 ($C_{Si} \geq 98{,}8$ мас.%), порошок азида натрия классификации «Ч» ($C_{NaN_3} \geq 98{,}71$ мас.%), порошок гексафторсиликата аммония классификации «Ч» ($C_{(NH_4)_2SiF_6} \geq$ $\geq 98{,}97$ мас.%), сажа марки П701 ($C_C \geq 88$ мас.%). Методика проведения экспериментальных исследований в реакторе СВС постоянного давления объемом 4,5 л описана в книгах [13, 14]. Сжигались цилиндрические образцы (диаметром 4 см) исходной смеси порошков насыпной плотности при давлении внешнего азота в реакторе 4 МПа.

Исследовали химический и фазовый составы, морфологию и размер частиц продуктов горения. Фазовый состав определяли на автоматизированном рентгеновском дифрактометре ARL X′TRA. Съемку рентгеновских спектров осуществляли с помощью Cu-излучения при непрерывном сканировании в интервале углов $2\theta = 20° \div 80°$ со скоростью 2 град/мин. Полученные спектры обрабатывали с использованием специального пакета прикладных программ WinXRD. Изучение топографии поверхности и морфологии частиц порошка проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6390A.

Для предварительного анализа температуры горения смеси исходных компонентов и состава продуктов синтеза выполняли термодинамические расчеты с помощью компьютерной программы «Thermo», разработанной в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (г. Черноголовка, Московская обл.).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В **табл. 1** представлены результаты термодинамических расчетов, показывающие значения адиабатической температуры ($T_{ад}$), энтальпии образования (ΔH) и состава продуктов горения

Таблица 1. Результаты термодинамических расчетов параметров горения

№ состава	Состав шихты, моль	$T_{ад}$, K	ΔH, кДж	Продукты синтеза, моль						
				SiC	Si_3N_4	NaF	N_2	H_2	Si	CO
1	$14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 5C$	2500	–2560	4,4	3,5	6	10	4	0,1	–
2	$14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 15C$	1511	–2560	15	–	6	10	4	–	–

для двух составов исходной шихты, отличающихся содержанием углерода: первому из них отвечает расчетное образование композиции порошков Si_3N_4–SiC [13, 14], второму – чистого порошка SiC.

Из анализа приведенных данных для составов *1* и *2* следует, что увеличение количества сажи в шихте приводит к уменьшению адиабатической температуры реакции и получению продуктов синтеза, представляющих собой целевой карбид кремния, фторид натрия и газообразные азот и водород.

Результаты экспериментального определения температуры ($T_г$) и скорости ($U_г$) горения, а также фазового состава продуктов синтеза из шихт рассматриваемых составов представлены в **табл. 2**. Для определения каждого параметра в данной работе проводилось не менее 5 экспериментов.

Из таблицы видно, что с увеличением содержания сажи в исходной шихте величина $T_г$ снижается, что согласуется с результатами термодинамических расчетов.

На **рис. 1** представлены рентгенограммы продуктов синтеза. В случае исходного состава

Таблица 2. Параметры горения и состав продуктов синтеза

№ состава	Состав шихты, моль	$T_г$, °C	$U_г$, см/с	Фазовый состав
1	$14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 5C$	1850	0,12	α-Si_3N_4, β-Si_3N_4, Si, NaF
2	$14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 15C$	1650	0,33	β-SiC, α-Si_3N_4, Si, NaF

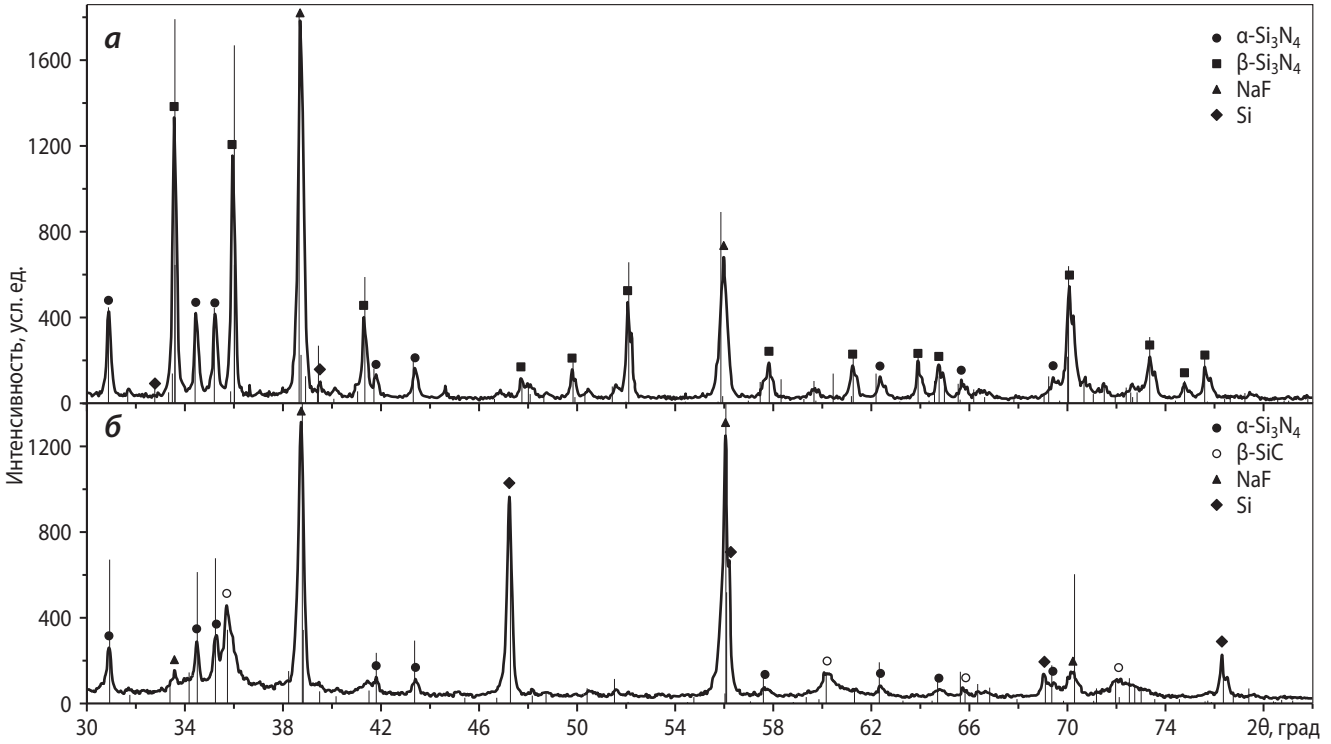

Рис. 1. Рентгенограммы продуктов, синтезированных из шихт составов *1* и *2* (см. табл. 2)
а – $14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 5C$, ***б*** – $14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 15C$

$14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF6 + 5C$ они содержат 4 фазы: тригональный нитрид кремния (α-Si_3N_4), гексагональный нитрид кремния (β-Si_3N_4), свободный кремний (Si) и фторид натрия (NaF).

В случае состава $14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 15C$ продукты синтеза состоят из кубического карбида кремния (β-Si_3N_4), тригонального нитрида кремния (α-Si_3N_4), свободного кремния (Si) и фторида натрия (NaF).

Из представленных рентгенограмм видно, что 5 моль углерода недостаточно для формирования карбида кремния, хотя теоретический расчет по программе «Thermo» показал возможность образования SiC при горении шихты $14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 5C$. При содержании углерода в исходной шихте в количестве 15 моль в продуктах синтеза уже присутствует карбид кремния (β-фазы), но при заметной доле свободного кремния.

Топография поверхности и размеры частиц порошка нитрида кремния, синтезированного из шихт обоих рассматриваемых составов, показаны на **рис. 2**.

Из представленных фотографий видно, что нитрид кремния синтезируется в виде частиц, состоящих из нитевидных кристаллов диаметром от 100 до 200 нм, поверхность которых покрыта фторидом натрия.

С помощью энергодисперсионного анализа установлено, что частицы неправильной формы размером от 50 до 100 нм представляют собой карбид кремния, а нитевидные кристаллы диаметром от 100 до 150 нм – нитрид кремния. Таким образом, в продуктах синтеза появился нанопорошок SiC.

В ходе последующих экспериментов определялось соотношение компонентов исходной смеси, при котором удается значительно снизить количество свободного кремния в продуктах реакции и повысить содержание SiC.

На **рис. 3** представлены рентгенограмма, топография поверхности, морфология и размеры частиц порошка, синтезированного при соотношении

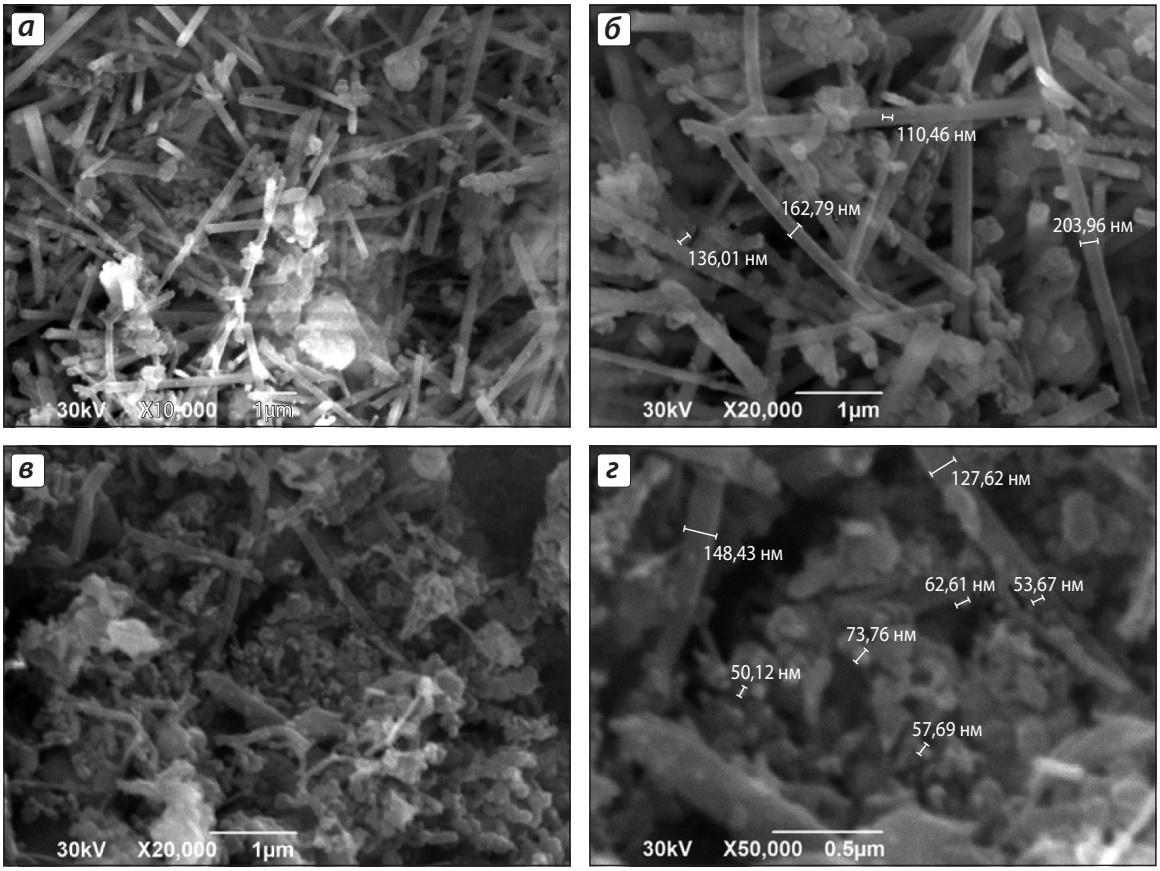

Рис. 2. Топография поверхности продукта, синтезированного из шихт составов *1* и *2* (см. табл. 2)
а, ***б*** – $14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 5C$; ***в***, ***г*** – $14Si + 6NaN_3 + (NH_4)_2SiF_6 + 15C$

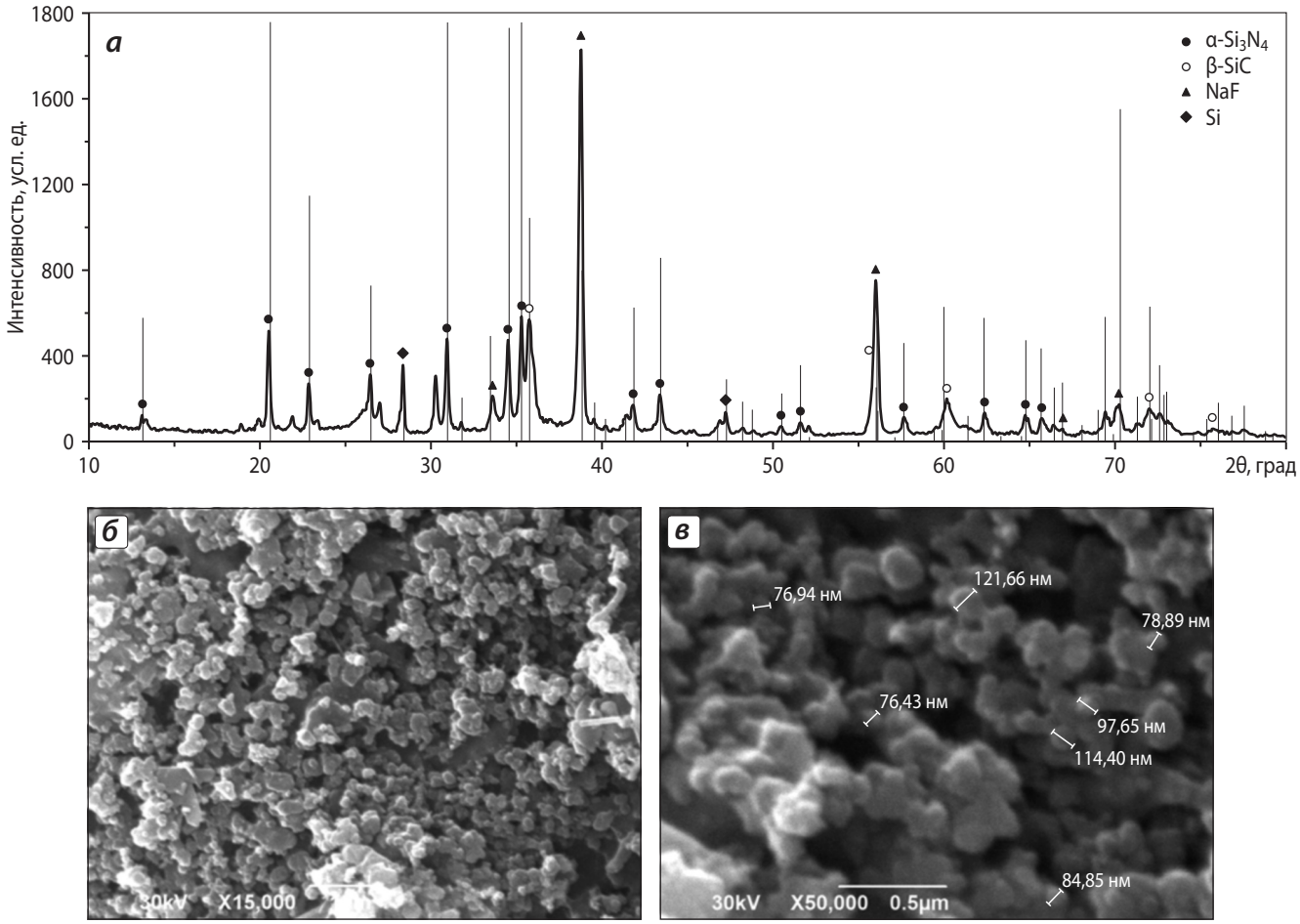

Рис. 3. Рентгенограмма (***а***) и топография поверхности (***б***, ***в***) продукта, синтезированного из шихты с соотношением компонентов Si : NaN_3 : $(NH_4)_2SiF_6$: C = 2 : 2 : 1 : 1

компонентов Si : NaN_3 : $(NH_4)_2SiF_6$: C = 2 : 2 : 1 : 1. На рис. 3, *б* и *в* видны только частицы карбида кремния сферической формы со средним размером частиц ~ 100 нм. При добавлении в эту шихту алюминия в количестве 5 мас.% наблюдается увеличение температуры горения до 2050 °С. На **рис. 4, а** представлена соответствующая рентгенограмма продуктов, из которой методом корундовых чисел по нескольким одиночным пикам было определено количественное соотношение фаз в продукте: β-SiC – 48,6 %, α-Si_3N_4 – 27,0 %, β-Si_3N_4 – 5,8 %, Na_3AlF_6 – 18,6 %. Таким образом, зафиксировано наибольшее количество фазы β-SiC, а свободного кремния не выявлено.

На рис. 4, *б*, *в* представлена топография поверхности композиции на основе SiC, синтезированной из вышеуказанной шихты с добавлением 5 мас.% Al. Видно, что поверхность частиц карбида и нитрида кремния полностью покрыта гексафторалюминатом натрия (Na_3AlF_6).

Отметим, что в конечном продукте СВС-Аз наряду с целевым карбидом кремния содержатся побочные соединения: нитрид кремния и гексфторалюминат натрия. Их наличие может быть положительным фактором, так как они хорошо смачиваются и усваиваются расплавом алюминия и могут способствовать вводу в него микро- и нанопорошка SiC при получении алюмоматричных композитов, дискретно-армированных частицами тугоплавких соединений SiC и Si_3N_4 [3–6]. Гексафторалюминат натрия играет роль флюса при введении частиц в расплав алюминия (так же, как и NaF).

Наши предварительные эксперименты показали, что полученная композиция легко вводится в расплав алюминия и распределяется в нем, обеспечивая хороший модифицирующий эффект, измельчая зерна алюминия и уменьшая его усадку при затвердевании.

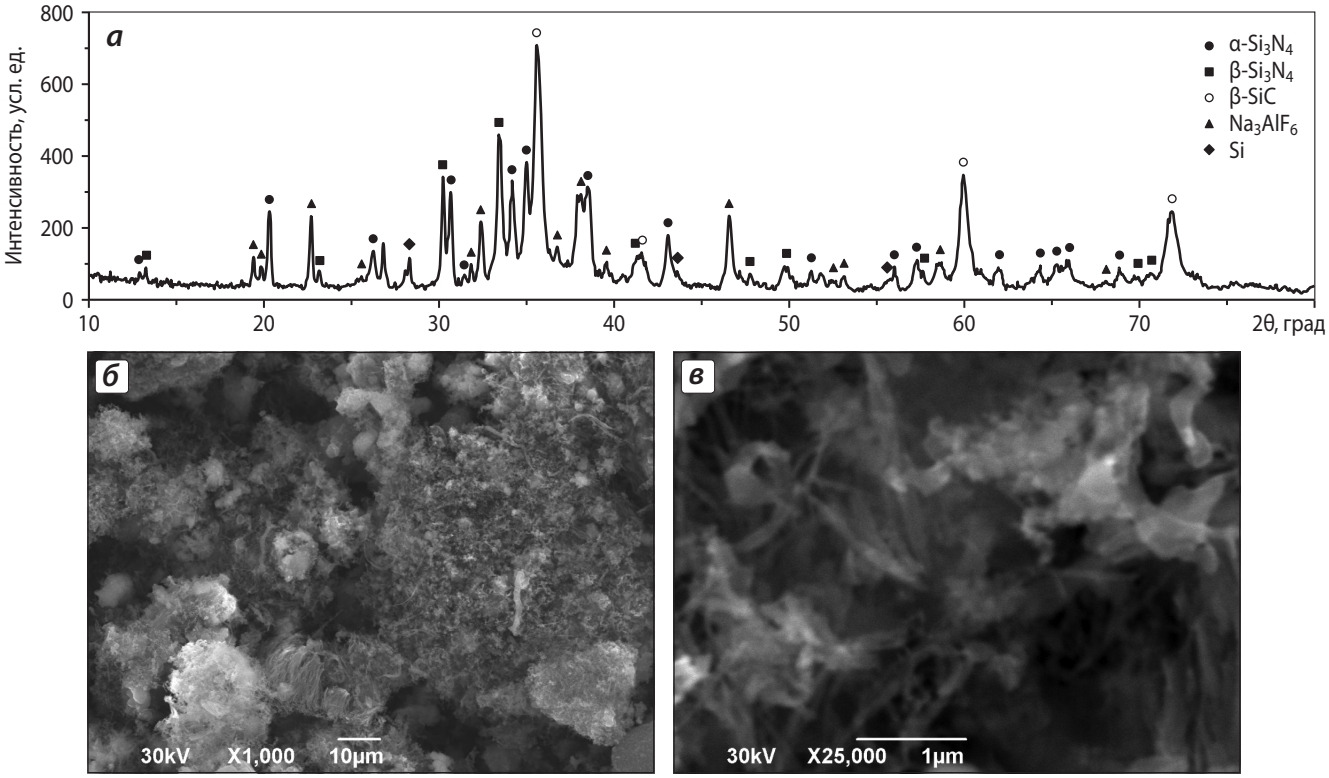

Рис. 4. Рентгенограмма (***а***) и топография поверхности (***б***, ***в***) продукта, синтезированного из шихты Si : NaN_3 : $(NH_4)_2SiF_6$: C = 2 : 2 : 1 : 1 с добавлением 5 мас.% Al

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение азидной технологии СВС позволило получить из шихты состава «кремний – азид натрия – гексафторсиликат аммония – углерод – алюминий» композицию на основе нанопорошка карбида кремния с нитевидными кристаллами нитрида кремния и флюсом, которую можно использовать в качестве эффективного модификатора литейных алюминиевых сплавов и армирующей фазы в дисперсно-упрочненных алюмоматричных композитах.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» (государственный контракт № 14.513.11.0042).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Косолапова Т. Я.* Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1986.
2. *Агеев О. А., Беляев А. Е., Болтовец Н. С.* и др. Карбид кремния: Технология, свойства, применение. Харьков: ИСМА, 2010.
3. *Панфилов А. В.* // Литейщик России. 2008. № 7. С. 23–28.
4. *Крушенко Г. Г.* // Металлургия машиностр. 2011. № 1. С. 20–24.
5. *Чернышова Т. А., Калашников И. Е., Болотова Л. К.* // Рос. нанотехнологии. 2011. Т. 6, № 1–2. С. 135–142.
6. *Косников Г. А., Баранов В. А., Петрович С. Ю., Калмыков А. В.* // Литейное пр-во. 2012. № 3. С. 4–9.
7. *Алымов М. И.* Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007.
8. *Никитин Д. С., Пак А. Я.* // Наука. Технологии. Инновации. Новосибирск: Изд-во НТГУ, 2011. Ч. 3. С. 163–167.
9. Пат. 2339574 (РФ). Способ получения высокодисперсного карбида кремния / В. Г. Севастьянов, Р. Г. Павелко, Е. П. Симоненко, Н. Т. Кузнецов. 2008.
10. *Левашов Е. А., Рогачев А. С., Курбаткина В. В.* и др. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: Изд. дом «МИСиС», 2011.
11. *Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.* Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007.
12. *Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L.* // Int. J. SHS. 1998. Vol. 7, № 4. P. 475–485.
13. *Амосов А. П., Бичуров Г. В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридов. М.: Машиностроение-1, 2007.
14. *Бичуров Г. В., Шиганова Л. А., Титова Ю. В.* Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций. М.: Машиностроение, 2012.