

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния

© 2020 г. В.В. Закоржевский, В.Э. Лорян, Т.Г. Акопджанян

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения (ИСМАН)
им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 19.11.19 г., доработана 20.01.20 г., подписана в печать 27.01.20 г.

Представлены результаты исследований по организации синтеза волокон карбида кремния в газовой фазе с использованием порошка кремния, энергетической добавки политетрафторэтилена (ПТФЭ) и порошка полиэтилена (ПЭ) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Для экспериментов использовали смеси стехиометрического состава. Компоненты шихты смешивали в барабане объемом 3 л с шарами из карбида вольфрама в течение 30 мин. Масса шихты составляла 500 г. Опыты проводили в промышленном реакторе СВС-30. Горение шихты состава кремний + ПТФЭ сопровождалось быстрым ростом давления от 0,5 до 4,0 МПа за время менее 1 с и относительно быстрым падением давления до 1,5 МПа в течение 1,5 мин. Скорость горения превышала 50 см/с. Установлено, что при горении происходит разброс компонентов шихты, что является следствием высокой скорости процесса и интенсивного газовыделения. Получен ватоподобный материал светло-голубого цвета, который состоит из волокон карбида кремния толщиной 100–500 нм. При горении состава кремний + ПТФЭ + ПЭ максимальное давление в реакторе достигало 3,1 МПа в течение 1 с и снизилось до 1,5 МПа за 3 мин. Скорость горения составляла около 40 см/с. Весь объем оснастки был заполнен ватоподобным карбидом кремния серо-голубого цвета и порошком SiC с равноосной формой частиц размером 0,5–3,0 мкм, объединенных в конгломераты. В переходном слое между порошком и волокнами карбида кремния образовались иглоподобные кристаллы кремния. Результаты экспериментов показали возможность получения нановолокон карбида кремния в относительно больших количествах при горении экзотермических смесей.

Ключевые слова: волокна, карбид кремния, горение, синтез, газовая фаза.

Закоржевский В.В. – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории СВС ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8). E-mail: zakvi@ism.ac.ru.

Лорян В.Э. – докт. техн. наук, зав. лабораторией СВС ИСМАН. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

Акопджанян Т.Г. – канд. техн. наук, науч. сотрудник лаборатории СВС ИСМАН. E-mail: tigj@yandex.ru.

Для цитирования: Закоржевский В.В., Лорян В.Э., Акопджанян Т.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нановолокон карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 2. С. 14–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-14-20.

Zakorzhevsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanian T.G.

Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers

The article presents the results of studies into the gas-phase synthesis of silicon carbide fibers using silicon powder, polytetrafluoroethylene (PTFE) energy additive and polyethylene (PE) powder by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Stoichiometric mixtures were used for experiments. Green mixture components were mixed in a 3 liter drum with tungsten carbide balls for 30 min. The green mixture weight was 500 g. Experiments were conducted in the SHS-30 industrial reactor. Silicon + PTFE mixture combustion was accompanied by a rapid increase in pressure from 0.5 to 4.0 MPa in less than 1 s, and a relatively rapid pressure drop to 1.5 MPa in 1.5 min. The combustion rate was more than 50 cm/s. It was established that there was a spread of the mixture components during the combustion due to the high combustion rate and intense gas emission. A cotton-like material of light blue color was obtained; it consisted of 100–500 nm thick silicon carbide fibers. The maximum pressure in the reactor reached 3.1 MPa in 1 s during the silicon + PTFE + PE combustion and then decreased to 1.5 MPa in 3 min. The combustion rate was about 40 cm/s. The entire volume of the reactor was filled with blue-grey cotton-like silicon carbide and SiC powder with equiaxed 0.5–3,0 μm particles merged into conglomerates. Needle-like silicon crystals were formed in the transition layer between the powder and silicon carbide fibers. The results of experiments proved the possibility of obtaining silicon carbide nanofibers in relatively large quantities during the combustion of exothermic mixtures.

Keywords: fibers, silicon carbide, combustion, synthesis, gas phase.

Zakorzhevsky V.V. – Cand. Sci. (Tech.), Leading research scientist, Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis (SHS), Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Acad. Osipyan str., 8). E-mail: zakvl@ism.ac.ru.

Loryan V.E. – Dr. Sci. (Tech.), Head of Laboratory of SHS, ISMAN. E-mail: loryan@ism.ac.ru.

Akopdzhanyan T.G. – Cand. Sci. (Tech.), Research scientist, Laboratory of SHS, ISMAN. E-mail: tigj@yandex.ru.

Citation: Zakorzhevsky V.V., Loryan V.E., Akopdzhanyan T.G. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon carbide nanofibers. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 2. P. 14–20 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-2-14-20.

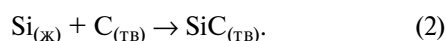
Введение

Порошок карбида кремния нашел широкое применение для производства конструкционной и функциональной керамики, а также в качестве абразивного материала [1]. «Усы» и волокна карбида кремния используются как добавка для повышения прочностных характеристик керамической матрицы [2, 3]. Традиционно карбид кремния получают методом Ачесона путем восстановления диоксида кремния углеродом в электрической дуге, затем полученный спек измельчают и классифицируют.

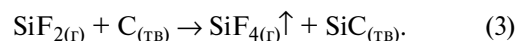
Прямой синтез карбида кремния по реакции



в режиме горения невозможно реализовать ввиду низкого теплового эффекта процесса [4]. Для проведения синтеза необходим подогрев шихты или введение химических добавок, которые повышали бы общий тепловой эффект реакции (1) за счет дополнительного взаимодействия кремния с азотом или кислородом. Синтез можно проводить под давлением азота или воздуха с добавкой нитратов или хлоратов [5–11]. При использовании такого подхода карбид кремния загрязняется азотом (Si_3N_4) или кислородом (SiO_2). Наиболее эффективным способом обеспечения протекания реакции (1) является добавка 15 мас.% политетрафторэтилена (ПТФЭ), которая способствует повышению температуры горения до более 2100 °C [12–15]. Синтез SiC в основном реализуется в объеме шихты из элементов по реакции



При этом образуются частицы карбида кремния размером 1–5 мкм без примесей азота или кислорода. Также зафиксировано формирование небольшого количества нитевидных кристаллов (НК), которые образовались в газовой фазе по реакции



В промышленных масштабах НК карбида кремния получают путем длительного восстановления диоксида кремния углеродом в присутствии металлических катализаторов при температуре около 1500 °C [16–19]. Другим способом их получения является синтез из газовой фазы методом разложения кремнийорганических соединений в восстановительной атмосфере [20–22]. Для реализации этого метода требуется поддерживать температуру более 1400 °C в течение длительного времени, что требует значительных затрат энергии.

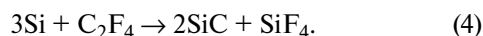
Газификацию кремния и создание восстановительной атмосферы можно осуществить за счет тепла химической реакции в режиме горения с использованием энергетической добавки политетрафторэтилена (ПТФЭ) в стехиометрическом соотношении и дополнительного введения органических добавок.

В представленной работе показаны результаты экспериментов по организации синтеза карбида кремния в газовой фазе с использованием порошка кремния, энергетической добавки ПТФЭ и порошка полиэтилена (ПЭ). Цель исследования — получение нитевидных кристаллов карбида кремния методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

Экспериментальная часть

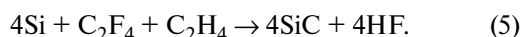
Для реализации газофазного синтеза необходимо, чтобы исходные компоненты шихты при горении перешли в газовую фазу с последующим образованием карбида кремния. Для этих целей использовали смеси стехиометрического состава согласно уравнению химической реакции (4). Состав 1 состоял из порошков ПТФЭ и кремния в

стехиометрическом соотношении. В общем виде схему реакции можно представить как

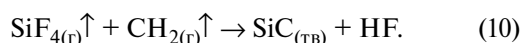
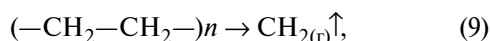
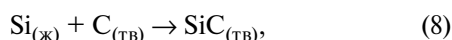
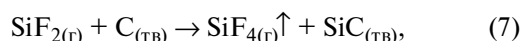
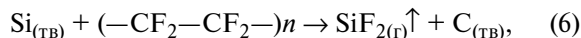


Как видно, при горении смеси 1 помимо карбида кремния образуется 4-фтористый кремний, который мог бы взаимодействовать с газообразным источником углерода с формированием карбида кремния.

В качестве газифицирующегося источника углерода был выбран порошок полиэтилена. Состав 2 состоял из порошков ПТФЭ, кремния и ПЭ в стехиометрическом соотношении. В общем виде реакция горения трехкомпонентной смеси 2 выглядит следующим образом:



Первая стадия горения — взаимодействие кремния с ПТФЭ с образованием карбида кремния и 4-фтористого кремния (4), а также испарение и разложение полиэтилена (9). Вторая стадия — образование карбида кремния при взаимодействии продуктов разложения полиэтилена с 4-фтористым кремнием (10). Схемы реакций представлены ниже:



Для экспериментов использовали:

— порошок кремния ($S_{\text{уд}} = 9 \text{ м}^2/\text{г}$, средний диаметр частиц $d = 1 \text{ мкм}$), содержащий 0,6 мас.% железа;

— порошок ПТФЭ ($d = 100 \text{ мкм}$);

— порошок ПЭ ($d = 600 \text{ мкм}$).

Компоненты шихты смешивали в барабане объемом 3 л с шарами из карбида вольфрама в течение 30 мин. Масса шихты составляла 500 г. Реакционную смесь помещали в графитовую оснастку цилиндрической формы длиной 700 мм и диаметром 180 мм. Длина засыпки шихты — 40 см. Оснастку с шихтой вставляли в реактор СВС-30 объемом 30 л, который предварительно заполняли аргоном до давления 0,5 МПа. Иницирование горения осуществляли с помощью вольфрамовой

спирали. После остывания в реакторе сбрасывали остаточное давление и извлекали из него оснастку с продуктами горения.

Микроструктуру и состав продуктов синтеза изучали с помощью электронно-сканирующего микроскопа LEO 1450 («Carl Zeiss», Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили, используя дифрактометр ДРОН-3М (CuK_α -излучение, шаг съемки — 0,02).

Результаты и их обсуждение

Состав 1. Эксперименты показали, что горение шихты состава $\text{Si} + \text{ПТФЭ}$ сопровождается быстрым ростом давления от 0,5 до 4,0 МПа за время менее 1 с и относительно быстрым его падением до 1,5 МПа в течение 1,5 мин. Скорость горения составила более 50 см/с. Изучение содержимого оснастки показало, что весь ее объем был заполнен ватоподобным материалом светло-голубого цвета (рис. 1), который, согласно РФА, является карбидом кремния с кубическим типом кристаллической решетки (рис. 2). Исследование микроструктуры ватоподобного SiC выявило, что он состоит из волокон толщиной 100—500 нм с соотношением длины к толщине более 100 (рис. 3). Его микроструктура оказалась очень схожей с микроструктурой волокон SiC, полученных при прокаливании в печи смеси порошков кремния, углерода и силицида железа при температуре 1500 °C [23]. Волокнистая микроструктура карбида кремния свидетельствует о том, что синтез волокон происходил в газовой фазе по реакции (7). Объем материала составил около 14 л, плотность — около 0,003 г/см³.

Установлено, что при горении происходит разброс компонентов шихты из-за высокой скорости горения и интенсивного газовыделения. В нижней части оснастки и между оснасткой и корпусом реактора обнаружен порошок черного цвета, анализ которого показал наличие кремния и углерода. Образование углерода произошло при разложении ПТФЭ в процессе горения, но при этом ввиду высокой скорости горения и разброса шихты частицы кремния не смогли вступить в реакцию с углеродом. Реакция между ними в объеме газа маловероятна.

Таким образом, лимитирующей стадией газофазного синтеза нитевидных кристаллов SiC является газификация кремния. Наличие свободного углерода свидетельствует о том, что при горении

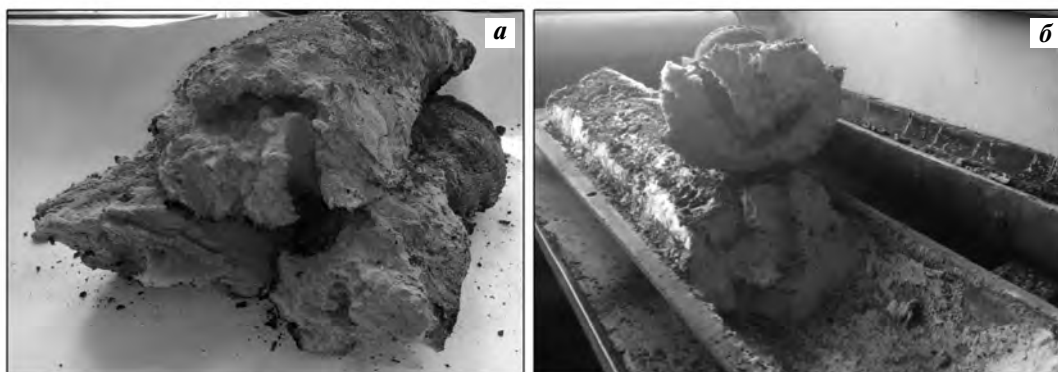


Рис. 1. Синтезированный в газовой фазе ватоподобный карбид кремния (а) и его положение в оснастке после извлечения из реактора (б)

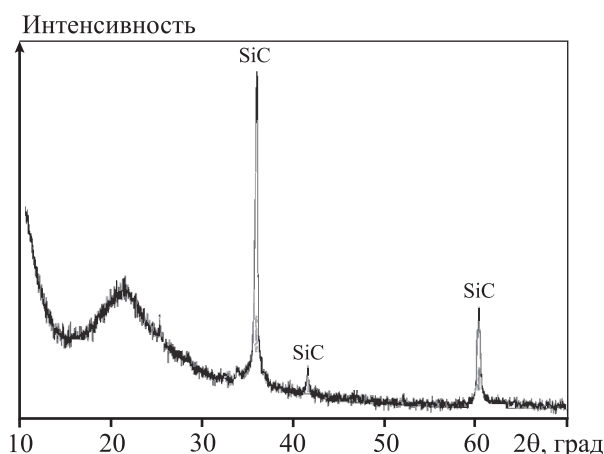


Рис. 2. Рентгенограмма ватоподобного карбида кремния

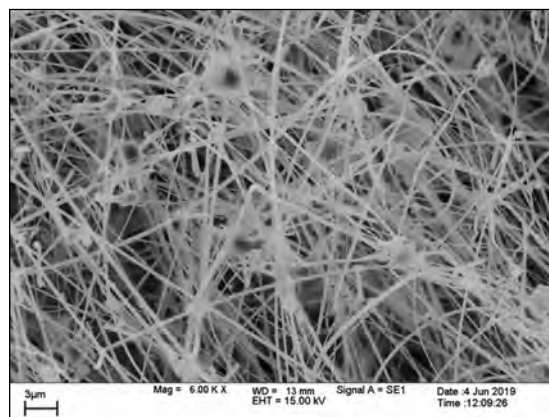
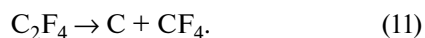


Рис. 3. Микроструктура ватоподобного карбида кремния

шихты конечными продуктами разложения ПТФЭ являются углерод и 4-фтористый углерод по реакции



Таким образом, при горении шихты Si + ПТФЭ стехиометрического состава ввиду высокой скорости горения и разброса непрореагировавших промежуточных продуктов сгорания невозможно реализовать синтез SiC по уравнению (7). Выявлено, что прореагировало около 10 % от общей массы шихты с образованием ватоподобного карбида кремния.

Состав 2. При горении смеси состава Si + ПТФЭ + ПЭ максимальное давление в реакторе достигало 3,1 МПа за 1 с и снизилось до 1,5 МПа в течение 3 мин. Скорость горения составила около 40 см/с. Как и для состава 1, весь объем оснастки

был заполнен ватоподобным карбидом кремния светло-голубого цвета. В нижней части оснастки обнаружены порошок серо-зеленого цвета и незначительное количество углерода в виде черного пуха.

Установлено, что при горении состава 2 также происходит разброс непрореагировавших промежуточных продуктов сгорания шихты. В нижней части оснастки и между оснасткой и корпусом реактора обнаружен порошок черного цвета, состоящий из кремния и углерода. Прореагировало около 20 % от общей массы шихты.

Рентгенофазовый анализ порошка серо-зеленого цвета показал наличие карбида кремния с кубическим типом кристаллической решетки с незначительным содержанием примеси кремния (рис. 4). Образование порошка SiC связано с присутствием полиэтилена в шихте. При горении

шихты порошок ПЭ разлагается на углерод и водород, а не на радикалы CH_2 , как предполагалось. Поэтому частично была реализована реакция твердое + твердое между порошком кремния и

образовавшимся при разложении ПЭ углеродом с формированием порошка SiC . Предполагавшаяся реакция (10) не была реализована ввиду отсутствия радикалов CH_2 .

Основная масса порошка карбида кремния состоит из ограниченных частиц равноосной формы размером 0,5–3,0 мкм, объединенных в конгломераты (рис. 5, а), также обнаружены скопления частиц субмикронного размера с равноосной формой (рис. 5, б). Поверхностный слой порошка карбида кремния на границе с ватоподобным SiC содержит иглообразные кристаллы кремния («усы»), которые образовались по механизму пар—жидкость—кристалл (ПЖК) при охлаждении продуктов горения (рис. 6). Толщина усов кремния составляет 0,4 мкм, длина — до 15 мкм. Реализация механизма ПЖК подтверждается наличием глобул

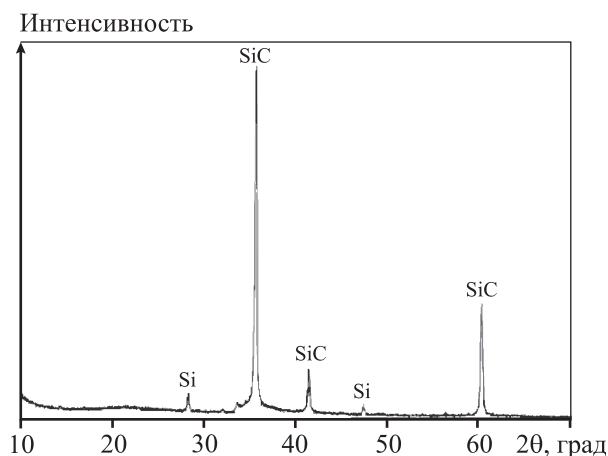


Рис. 4. Рентгенограмма порошка карбида кремния серо-зеленого цвета

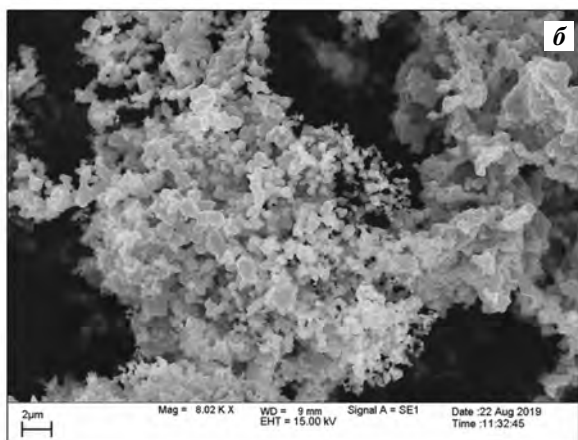
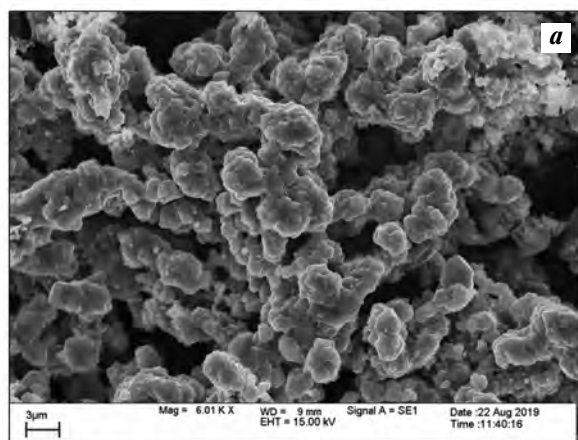


Рис. 5. Микроструктура порошка карбида кремния

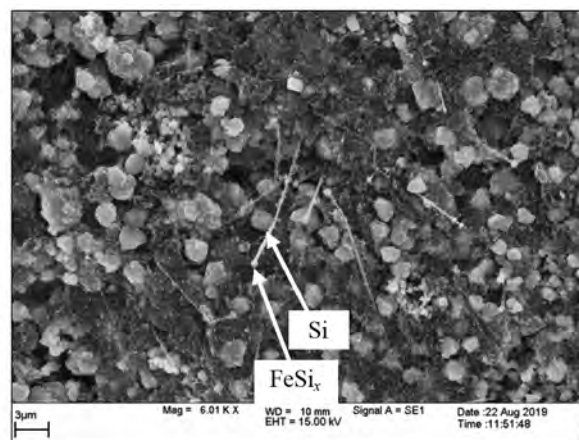


Рис. 6. Микроструктура промежуточного слоя между порошком и ватоподобным карбидом кремния

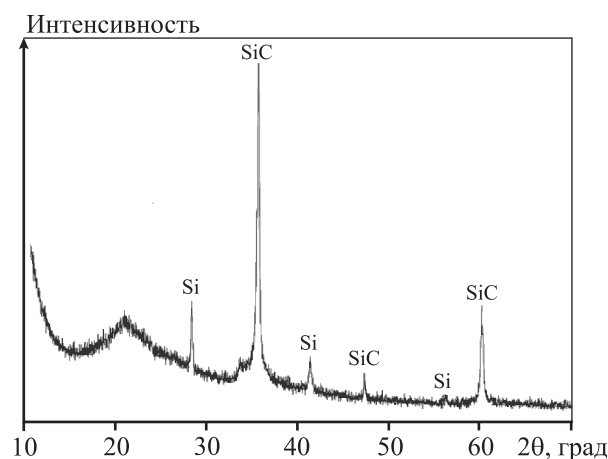


Рис. 7. Рентгенограмма промежуточного слоя между порошком и ватоподобным карбидом кремния

состава FeSi_x на концах иглоподобных кристаллов кремния. Содержание Si в глобулах достигает 57–61 мас.%, что условно соответствует формулам $\text{FeSi}_{2,6}$ – $\text{FeSi}_{3,1}$.

Растворенный в FeSi_2 избыток Si в глобуле обеспечивает рост игольчатого кристалла кремния. Поэлементный состав усов и глобул был определен с помощью энергодисперсионного анализатора. Образование усов исключительно кремния можно объяснить отсутствием газообразного источника углерода, что не позволило реализовать рост усов SiC по механизму ПЖК. На рис. 7 показана рентгенограмма промежуточного слоя между порошком и ватоподобным карбидом кремния.

Заключение

Результаты проведенных экспериментов показали возможность получения нановолокон карбида кремния в относительно больших количествах при горении экзотермических смесей. Частичная реализация синтеза нитевидных кристаллов SiC в газовой фазе, видимо, связана с неравновесными условиями синтеза: быстрым ростом температуры и давления и очень быстрым охлаждением промежуточных продуктов горения, что не позволяет в полном объеме осуществить синтез НК с высоким выходом.

Полученные результаты дают основание полагать, что при иной организации начальных условий синтеза возможны снижение скорости горения шихты, стабилизация температурного режима горения и создание изотермических условий для продуктов синтеза, что позволит увеличить выход целевого продукта. Таким образом, возможно создание условий в ходе СВС, при которых будет реализован синтез усов карбида кремния.

Литература/References

1. Abderrazak H., Hmida E. Silicon carbide: Synthesis and properties. In: *Properties and Applications of Silicon Carbide* (Ed. by R. Gerhardt). Rijeka, Croatia: Publ. In Tech., 2011. P. 361–388.
2. Fantozzi G., Reynaud P. Mechanical behavior of SiC fiber-reinforced ceramic matrix composites. *Compr. Hard Mater. Ceram.* 2014. No. 2. P. 345–366.
3. Young-Hang Koh, Hae-Won Kim, Hyoun-Ee Kim. Microstructural evolution and mechanical properties of Si_3N_4 –SiC (nanoparticle)– Si_3N_4 (whisker) composites. *J. Mater. Res.* 2000. Vol. 15. No. 2. P. 364–368.
4. Martynenko V.M., Borovinskaya I.P. Thermodynamic analysis of silicon carbide synthesis under a combustion regime. In: *Proc. III All-Union Conf. on Technol. Combust.* Chernogolovka: DICP AC USSR, 1978. P. 180–181.
5. Pampuch R., Stobierski L., Liz J., Raczka M. Solid combustion synthesis of β -SiC powder. *Mater. Res. Bull.* 1987. Vol. 22. P. 1225–1231.
6. Kharatyan S.L., Nersisyan H.H. Combustion synthesis of silicon carbide under oxidative activation conditions. *Int. J. SHS.* 1994. Vol. 3. No. 1. P. 17–25.
7. Мукасян А.С., Мартыненко В.М., Мержанов А.Г., Борвинская И.П., Блинов М.Ю. О механизме и закономерностях горения кремния в азоте. *Физика горения и взрыва.* 1986. No. 5. С. 43–49.
Mukasyan A.S., Merzhanov A.G., Martynenko V.M., Borovinskaya I.P., Blinov M.Yu. Mechanism and principles of silicon combustion in nitrogen. *Combust. Explos. Shock Waves.* 1986. Vol. 22. No. 5. P. 534–540.
8. Мартыненко В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез карбида кремния: Автореф. ... дис. канд. техн. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1984.
Martynenko V.V. Self-propagating high temperature synthesis of silicon carbide: Abstr. of the diss. of PhD. Chernogolovka: Branch of Institute of Chemical Physics. USSR Academy of Sciences, 1984 (In Russ.).
9. Yamada O., Hirao K., Koizumi M., Miyamoto Y. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1989. Vol. 72. No. 9. P. 1735–1738.
10. Agrafiotis Ch.C., Lis J., Puszynski J.A., Hlavacek V. Combustion synthesis of silicon carbide in nitrogen atmosphere. *J. Amer. Ceram. Soc.* Vol. 72. No. 9. P. 1735–1738.
11. Kata D., Lis J., Pampuch R., Stobierski L. Preparation of fine powders in the Si–C–N system using SHS method. *Int. J. SHS.* 1998. Vol. 7. No. 4. P. 475–487.
12. Нерсисян Г.А., Никогосов В.Н., Харатян С.Л., Мержанов А.Г. Химический механизм превращения и режимы горения в системе кремний–углерод–фторопласт. *Физика горения и взрыва.* 1991. No. 6. С. 77–81.
Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplast. *Combustion Explosion and Shock Wave.* 1991. Vol. 27. No. 6. P. 729–724.
13. Nersisyan H.H., Kharatyan S.L. Combustion of carbide systems under the conditions of chemical stimulation. *Int. J. SHS.* 1995. Vol. 4. No. 2. P. 159–170.
14. Huczko A., Osica M., Rutkowska A., Bystrzejewski M., Lan-

- ge H., Cudziło S. A self-assembly SHS approach to form silicon carbide nanofibres. *J. Phys.: Condens. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1—10.
15. Danelska A., Gierlotka S., Stelmakh S., Soszynski M. Post-synthesis treatment of silicon carbide nanowires obtained in combustion synthesis *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016. Vol. 42. P. 326—333.
16. Real C., Alcal D., M. Criado J. Synthesis of silicon carbide of silica gel by means of the whiskers from carbothermal reduction constant rate thermal analysis (CRTA) method. *Solid State Ionics.* 1997. Vol. 95. P. 29—32.
17. Guangyi Yang, Renbing Wu, Jianjun Chen, Yi Pan, Rui Zhai, Lingling Wu, Jing Lin. Growth of SiC nanowires-nanorods using a Fe—Si solution method. *Nanotechnology.* 2007. Vol. 18. No. 155601.
18. Ahn H.S., Choi D.J. Fabrication of silicon carbide whiskers and whisker-containing composite coatings without using a metallic catalyst. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 154. No. 2-3. P. 276—281.
19. Fu Q-G., Li H.J., Shi X.H., Li K.Z., Wei J., Hu Z.B. Synthesis of silicon carbide by CVD without using a metallic catalyst. *Mater. Chem. Phys.* 2006. Vol. 100. P. 108—111.
20. Salinas A., Altecó A., Lizcano M., Lozano K. Production of b-silicon carbide nanofibers using the forcespinning method. *J. Ceram. Sci. Tech.* 2016. 07 [03]. P. 229—234. DOI: 10.4416/JCST2016-00026 available online at: <http://www.ceramic-science.com>.
21. Zhengfang X., Jiayi N., Zhaozhui C. Synthesis and characterization of molybdenum-modified polycarbosilane for SiC(Mo) ceramics. *J. Appl. Pol. Sci.* 2012. Vol. 128. P. 1834—1841.
22. Patel N., Kawai R., Oya A. Preparation of silicon carbide nanofibers by use of polymer blend technique. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 691—693.
23. Fallahian S.R., Karamian E., Monsh A. SEM and TEM studies of β -SiC nano-whiskers microstructures produced at different temperatures. *Ceram. Mater.* 2011. Vol. 63. No. 2. P. 256—260.