ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО КАРБИД-, НИТРИДКРЕМНИЕВОГО (Si_3N_4-SiC) МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Рыгин А.В.

Научный руководитель: Воронова Г.А., к.х.н., доцент

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: alexander.rygin@gmail.com

COMPOSITE CARBIDE-NITRIDE-SILICON (Si_3N_4-SiC) MATERIALS OBTAINING BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS METHOD

Rygin A.V.

Scientific Supervisor: Voronova G.A., PhD

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: alexander.rygin@gmail.com

Abstract. Nitride and silicon carbide are widely used in many industries. The composite material based on them must have special strength characteristics and resistance to aggressive conditions. In this paper carbide, silicon nitrite material and its properties have been reviewed. Material has been obtained by self-propagating high-temperature synthesis method.

Введение. Известно, что и карбид и нитрид кремния обладают свойствами, которые позволяют использовать данные материалы в химически агрессивных средах. Также эти материалы обладают высокими параметрами прочности, твердости и теплопроводности присущими безоксидной керамике. Особенности карбида и нитрида кремния позволяют изготавливать абразивные и режущие изделия, получать конструкционную керамику, выступать в качестве носителей металлических катализаторов и защитных покрытий [1].

Работы, посвященные получению карбида кремния [2,3] и нитрида кремния [4,5] методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, свидетельствуют о высокой перспективности данного метода в получении наноразмерного композиционного материала на их основе.

Экспериментальная часть. Серия экспериментов проведена на СВС-установке «бомба постоянного давления» в атмосфере азота с величиной давления 40 атм. Элементарная схема фильтрационного горения образцов в среде азота представлена на рисунке 1. В состав исходной смеси 3 включены: микродисперсный порошок кремния с размером частиц менее 40 мкм и порошок природного минерала шунгита. Подготовка смеси осуществлена путем механического перемешивания составляющих с массовой долей порошка шунгита 0…40 %мас. с шагом 5 %мас. Реакционный патрон формируется следующим образом: шихта засыпается в металлическую сетку-цилиндр 4 установленную на графитовой подставке 7; сверху закладывается слой поджигающей смеси 5 – ферросилиций, хром, титан (FeSi:Cr:Ti) в соотношении 4:5:1; устанавливается вольфрамовая спираль 6. После перемещения патрона в СВС-установку проводится удаление сторонних газов путем «продувки» азотом.

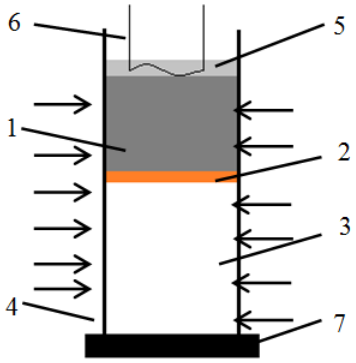

Рис.1 – Элементарная схема горения образцов в азоте: 1 – продукт СВ-синтеза (горения); 2 – фронт горения; 3 – исходная шихта; 4 – металлическая сетка-цилиндр; 5 – поджигающая смесь; 6 – вольфрамовая спираль; 7 – графитовая подставка; стрелки показывают направление фильтрации.

Результаты. По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 2) установлено, что наиболее оптимальным составом обладает образец с содержанием шунгита в исходной шихте 20 %мас. Данный выбор обусловлен отсутствием в образце нереакционного кремния и иных сторонних примесей, а также наибольшее содержание карбида кремния SiC в продуктах реакции. При содержании в исходной шихте порошка шунгита свыше 20 %мас. происходит образование оксинитрид, что выходит за рамки наших ожиданий.

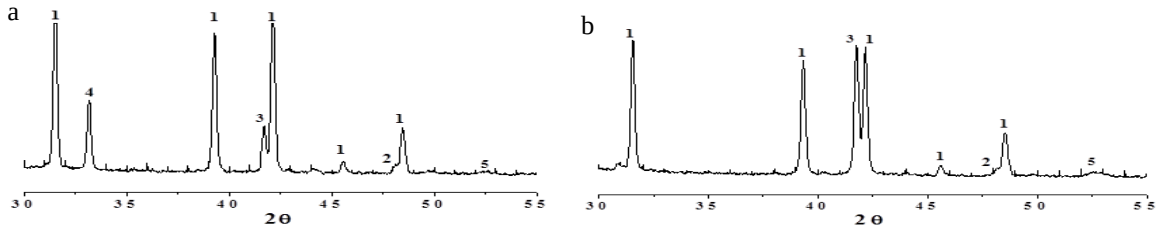

Рисунок 2 – Фрагменты рентгенограммы азотированного кремния с добавкой шунгита: a – 5% мас.; b – 20% мас.; с фазовым составом: 1 – β-Si3N4; 2 – α-Si3N4; 3 – SiC; 4 – Si; 5 – α-Fe.

Количественный анализ образца оптимального состава показывает, что на 74,1 %мас. продукт состоит из β-Si_3N_4, это говорит о фазовом переходе нитрида кремния из альфа фазы в бета. Содержание карбида кремния SiC составляет 22,0 %мас. и говорит о высокой степени карбидообразования. Обработка данных проводилась без учета примесей (α-Fe), т.к. их содержание не превышает 1%:

Табл. 1 – Результаты РФА образца оптимального состава

Фаза	Содер, % мас.	ОКР, нм	Параметры решетки	
			a, Å	c, Å
β-Si_3N_4	74,1	104,43	7,6047	2,9095
α-Si_3N_4	3,9	479,23	7,7473	5,6236
SiC	22,0	63,03	4,3505	–

На рисунке 3 приведены снимки полученные на сканирующем электронном микроскопе. Видно, что структура имеет преимущественно игольчатую форму, также присутствуют кристаллы пластинчатой формы.

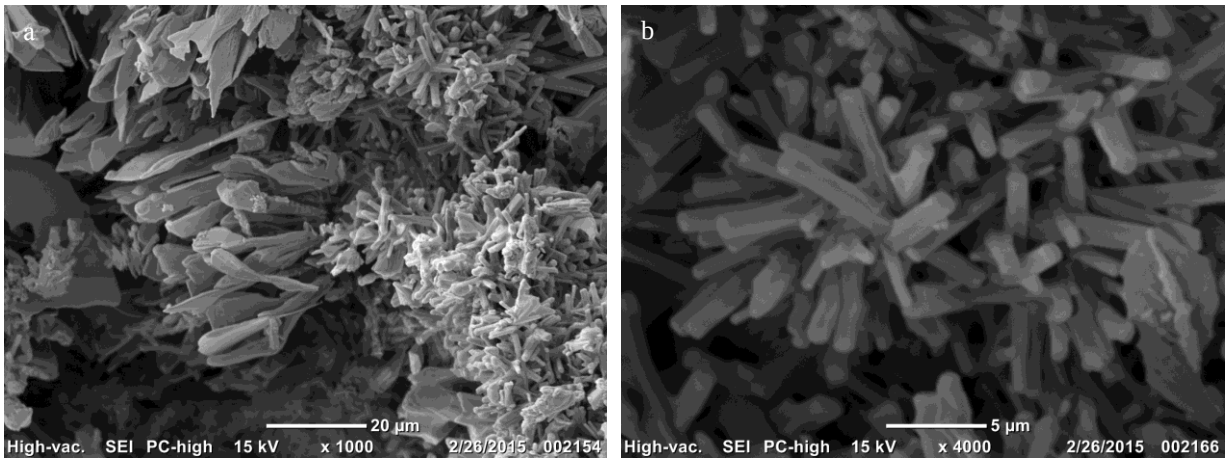

Рисунок 3 – Снимки образца оптимального состава полученные на СЭМ: a – увеличение x1000; b – увеличение x4000

Каталитическая активность системы Ag(катализатор)/Si_3N_4-SiC(носитель) исследована в процессе газофазного окисления этиленгликоля (ЭГ). В общей сложности процесс проводился непрерывно в течении 20 часов, что может говорить о высокой устойчивости каталитической системы.

Эксперимент показал, что селективность расходования ЭГ в ГО не превышает 2,74 %, и в основном образуются газообразные продукты. Однако, нужно признать то, что катализаторы могут быть сравнимы только по результатам, полученных в оптимальных условиях для каждого катализатора. Для принятия решения о возможности использования катализатора системы Ag/Si_3N_4-SiC в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль нужны дополнительные испытания.

Выводы. Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза возможно получение композиционного материала Si_3N_4-SiC, с преимущественным содержанием β-Si_3N_4.

В качестве носителя катализатора в системе Ag/Si_3N_4-SiC образцы показали высокую химическую стабильность в работе, а также обеспечили достаточный теплоотвод и термостабильность в реакции разложения этиленгликоля, что говорит о перспективности использования системы в качестве верхнего «зажигающего» слоя над слоем промышленного катализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Properties and Applications of Silicon Carbide / R. Gerhardt. Ed. N.Y.: InTech, 2011.
2. Mukasyan A.S., Lin Ya-C., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O. Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements // Jour. of the Am. Cer. Soc. – 2013. - № 96 (1). – p. 111-117.
3. Московских Д.О., Мукасьян А.С., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния // Доклады академии наук. Физическая химия. – 2013. – Т. 449. – № 2. – с. 176-179
4. Vodyankina O.V., Blokhina A.S., Kurzina I.A., Sobolev V.I., Koltunov K.Yu., Chukhlomina L.N., Dvilis E.S. Selective oxidation of alcohols over Ag-containing Si3N4 catalysts // Catalysis Today. – 2013. – p. 127-132.
5. Chukhlomina L.N., Vitushkina O.G., Vereshcagin V.I. Self-propagating high-temperature synthesis if silicon-nitride ceramic mix using ferro-silicon and ilmenite // Glass and ceramics/ - 2011. - № 67 (9-10). – p. 277-280.