

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №2, 2007** Химический журнал Армении

УДК 536.46:546.28:546.621

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$ И СВ СИНТЕЗ
МОНОСИАЛОНА И КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ**

Л. С. АБОВЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван
Ереванский государственный университет

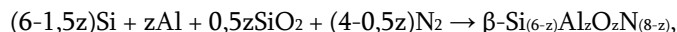
Исследована возможность СВ синтеза композита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ и однофазного сиалона (моносиалона) при относительно низких давлениях азота (0,1-6,0 МПа) с использованием диоксида кремния (кварцевого песка) в качестве кремниевого сырья. Выявлены основные факторы, влияющие на закономерности горения системы $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$, полноту азотирования кремния, а также микроструктуру и состав конечных продуктов. Показано, что азотирование смесей $\text{SiO}_2\text{-Al}$ и $\text{SiO}_2\text{-Al-Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)$ в режиме горения всегда сопровождается образованием сиалонов (SiAlON). При этом в зависимости от количества и природы разбавителя (Si_3N_4 , Al_2O_3) получают композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiAlON}$ с различным содержанием компонентов и свободного кремния. Состав и микроструктуру композитов можно контролировать изменением соотношения составляющих в исходной смеси и давления газовой среды. Установлено, что при горении смесей $\text{SiO}_2\text{-Al-Si}_3\text{N}_4$ при низких давлениях азота можно синтезировать моносиалон $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и композит $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ с различным содержанием нитрида кремния.

Рис. 8, библиограф. ссылки 8.

Горение системы $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$ представляет интерес с целью одностадийного синтеза нитридной керамики и моносиалона или композита на его основе. В этой системе процесс горения сопровождается различными химическими и физическими превращениями и в зависимости от условий процесса возможно образование однофазных или многофазных продуктов. Предполагается также, что при обеспечении необходимых условий горения системы $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$ можно синтезировать однофазный сиалон и композит на основе нитрида кремния.

Как показано в работах [1-4], азотирование кремния и/или его соединений при высоких давлениях азота (30-200 МПа) обеспечивает не только получение тугоплавких соединений и практически беспористых материалов с высоким содержанием азота и контролируемой микроструктурой, но и изделий из нитрида кремния и композитов на его основе. При высоких давлениях получены также однофазные сиалоны и композиты на их основе.

Образование сиалоновой керамики (сиалон и композиты на его основе: SiAlON-SiC, SiAlON-BN, SiAlON-SiC-BN, SiAlON-TiN) в режиме CBC при высоких давлениях азота (150 МПа) обычно представляется в виде реакции:



где коэффициент z меняется в пределах 1-5.

Для оптимизации условий синтеза в состав исходных компонентов вводятся разбавители ($\beta\text{-Si}_{(6-z)}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{(8-z)}$, SiC, TiB₂ и др.) и регуляторы спекания – нитрид бора или элементарный бор, обеспечивающие образование нитрида бора в процессе горения [1-4].

Керамические материалы на основе нитрида кремния (например, Si₃N₄-Y₂O₃, Si₃N₄-MgO, Si₃N₄-BN, Si₃N₄-Al₂O₃, Si₃N₄-B₄C) обычно изготавливаются по технологии горячего прессования или спекания смесей, включающих отдельно синтезированные компоненты. Использование различных наполнителей спекания (Al₂O₃, Y₂O₃, MgO) обеспечивает более высокие характеристики керамических материалов при изготовлении режущих инструментов или их работы в агрессивных химических средах в составе конструкционных материалов. Керамические материалы на основе сиалона, в том числе двухфазные композиты, аналогично нитридной керамике, применяются также в составе инструментальной и конструкционной керамики [1-4]. Ряд сиалонов ($\beta\text{-Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$, $\beta\text{-Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$) получают из пиррофилита (Al₂O₃·4SiO₂·H₂O) и каолина (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O) с использованием метода карботермического восстановления и азотирования [5].

В работах [6-8] нами исследованы закономерности горения модельной системы 3SiO₂-4Al-3C с целью выяснения возможности использования кварцевого песка в качестве кремниевого сырья для одностадийного синтеза композита SiC/Al₂O₃ и определения оптимальных условий проведения процесса.

Цель настоящей работы: а) исследование закономерностей горения системы 3SiO₂-nAl-N₂ при низких давлениях азота с использованием кварцевого песка в качестве сырья кремния вместо полупроводникового кремния или его смеси с диоксидом кремния, применяемых в исследованиях [1-4]; б) изучение возможности получения композита Si₃N₄/Al₂O₃, а также однофазного сиалона и его композитов в режиме горения азотированием смесей 3SiO₂-nAl при наличии разбавителей (оксид алюминия или нитрид кремния); в) определение оптимальных условий синтеза композитов на основе нитрида кремния и моносиалона нужного состава.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Методика эксперимента. Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления в среде газообразного азота. Для приготовления исходных смесей использовались: измельченный кварцевый песок, поликристаллический кремний Кр-1 и CBC-нитрид кремния, порошкообразный алюминий марки АСД-4, оксид алюминия марки “ч.д.а.” с размером частиц менее 50 мкм. Из исходных смесей изготавливались цилиндрические образцы диаметром 30 мм и высотой 35-55 мм (свободная засыпка в стакане из

металлической сетки) и сжигались в атмосфере азота путем инициирования волны горения с помощью нагретой электрическим током вольфрамовой спирали (с верхнего торца образца). Относительная плотность (Δ) образцов составляла 0,4-0,5, а давление азота менялось в интервале от 0,1 до 6,0 МПа. Для измерения температуры (T_r) и скорости (U_r) горения использовались вольфрам-рениевые термопары диаметром 0,2 мм. Управление экспериментом и запись сигналов термопар осуществлялись с помощью подключенного к установке персонального компьютера.

Сгоревшие образцы подвергались рентгенофазовому (на дифрактометре “ДРОН-3,0”) и химическому (определялось содержание азота и свободного кремния) анализам. Микроструктуры изломов образцов изучались с помощью растрового электронного микроскопа “BS-300”.

Закономерности горения системы $3SiO_2-nAl-N_2$. При горении смесей $3SiO_2-nAl$ при низких давлениях азота процесс азотирования осуществляется в режиме фильтрационного горения аналогично случаю горения пористых металлических и неметаллических образцов. При этом существенное влияние на закономерности горения и на конечный состав продуктов оказывают состав исходной смеси, давление азота, плотность и диаметр образцов, наличие разбавителей в исходной смеси и т.д.

В рамках проведенных экспериментов изучались закономерности горения системы $3SiO_2-nAl-N_2$ (где $n=2-6$) в зависимости от следующих параметров: состава исходной шихты, давления газа, количества алюминия, разбавителя и поликристаллического кремния в исходной смеси.

Для нахождения оптимальных режимов реализации процесса проводился предварительный термодинамический анализ исследуемых систем. Возможность осуществления реакции SiO_2-Al-N_2 в режиме горения для стехиометрической и нестехиометрических смесей при наличии и отсутствии разбавителей исследовалась по программе “THERMO”, разработанной в ИСМАН РФ. Были рассчитаны равновесный состав продуктов сгорания и адиабатическая температура горения ($T_{ад}$).

Согласно термодинамическим расчетам, в системе $3SiO_2-4Al-2N_2$ при наличии необходимого количества (или избытка) газообразного азота и отсутствии разбавителя образуются многофазные продукты: Si_3N_4 (тв.), Al_2O_3 (тв., ж.), AlN (тв.), Si (ж.), SiO (г.). Изменение давления газовой среды начиная с 4,5 МПа не оказывает существенного влияния на содержание жидкого кремния в конечном продукте. Уменьшение количества или полное исчезновение Si (ж.) в продуктах сгорания наблюдается лишь при разбавлении исходной смеси оксидом алюминия или нитридом кремния.

Экспериментальные исследования горения системы $3SiO_2-4Al-N_2$ при различных давлениях азота показали, что в результате азотирования, вместо ожидаемых тройных композитов $Si_3N_4-Al_2O_3-AlN$ с разным содержанием свободного кремния, получаются многофазные продукты с различным содержанием компонентов: Si , $Si_3Al_3O_3N_5$, $Si_3Al_6O_{12}N_2$, $\alpha-Al_2O_3$, следы $\beta-Si_3N_4$ (подтверждено химическим и рентгенофазовым анализами). При этом увеличение давления азота приводит к росту U_r и незначительному уменьшению T_r , а также к повышению количества свободного кремния ($m_{Si(своб.)}$) и уменьшению содержания

связанного азота (m_N) в продуктах сгорания (рис.1). Анализ термограмм горения при различных давлениях азота приводит к выводу, что указанное явление (резкое уменьшение m_N) может быть обусловлено значительным увеличением скорости роста температуры по мере повышения давления, приводящего к быстрому закупориванию пор в образце в результате плавления реагентов. Последнее, в свою очередь, приводит к фильтрационным затруднениям поступления газообразного реагента в зону реакции и уменьшению длительности зоны догорания в волне горения, что в конечном итоге снижает степень азотирования реагентов.

Результаты, представленные на рис.2, получены при фильтрационном горении смесей $3SiO_2-nAl$ в среде азота ($P_{N_2}=5,0$ МПа) при варьировании количества алюминия ($n(Al)$) в исходной смеси. Из рисунка видно, что с ростом величины параметра n температура и скорость горения системы $3SiO_2-nAl-N_2$ увеличиваются. При этом, как и в предыдущем случае (рис.1), развиваемая в волне горения температура превышает значение температур плавления алюминия, кремния и SiO_2 , что может вызывать фильтрационные затруднения для подвода азота в реакцию зону. К тому же, снижению степени азотирования кремния и увеличению его содержания в свободном виде в конечных продуктах способствует частичная диссоциация образовавшегося Si_3N_4 , усиливающаяся с повышением содержания алюминия в исходной смеси.

По данным рентгенофазового и химического анализов, в исследованном интервале изменения $n(Al)$ получаются многофазные продукты с различным содержанием азота (от 7 до 10%, с минимальным значением m_N при $n=5$) и свободного кремния (от 1 до 10%, с максимальным значением $m_{Si(free)}$ при $n=4$). В зависимости от значения параметра n продукты горения имеют следующий фазовый состав:

- SiO_2 , $Si_3Al_6O_{12}N_2$, $Si_3Al_3O_3N_5$ (при недостатке восстановителя: $n=2$),
- Si , $Si_3Al_6O_{12}N_2$, $Si_3Al_3O_3N_5$, $\alpha-Al_2O_3$ (при стехиометрии: $n=4$),
- Si , $Si_3Al_3O_3N_5$, $\gamma-Al_2O_3$, $\epsilon-Al_2O_3$ (при избытке восстановителя: $n=6$).

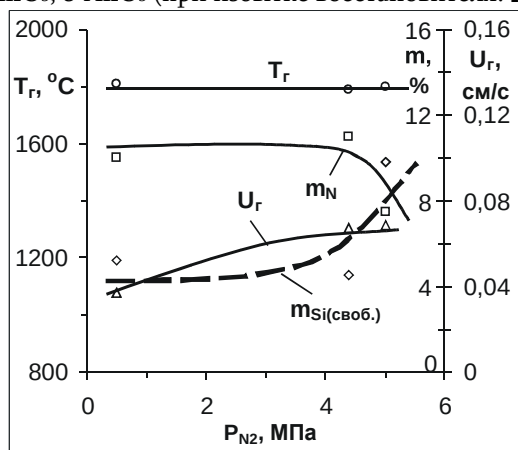


Рис. 1. Зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения, содержания азота (m_N) и свободного кремния ($m_{Si(своб.)}$) в конечном продукте от давления азота для смеси $3SiO_2+4Al$.

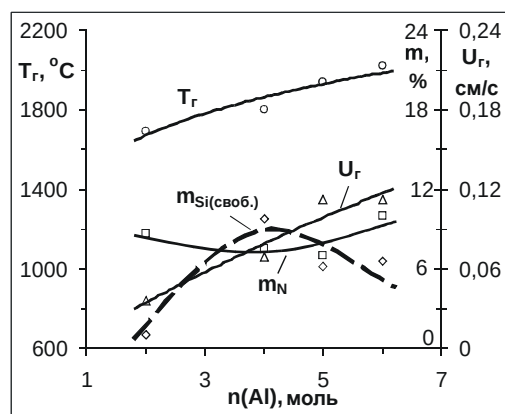
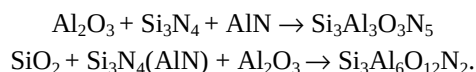


Рис. 2. Зависимости температуры (T_g) и скорости (U_g) горения, содержания азота (m_N) и свободного кремния ($m_{Si(своб.)}$) в конечном продукте от количества алюминия в исходной смеси $3SiO_2+nAl$ при ее горении в азоте ($P_{N_2}=5,0$ МПа).

В процессе горения, кроме восстановления SiO_2 , азотирования алюминия и восстановленного кремния, возможно также образование оксинитридов, в том числе и сиалонов, по следующим реакциям:



С целью улучшения условий азотирования кремния и подавления диссоциации Si_3N_4 , а также уменьшения числа образующихся фаз в конечном продукте был применен способ разбавления исходной шихты конечными продуктами. В качестве разбавителей при горении системы **3SiO₂-nAl-N₂** использовались оксид алюминия или нитрид кремния. Такой подход, на наш взгляд, может привести к получению моносиалонов и композитов Al_2O_3/Si_3N_4 , $Al_2O_3/Si_3Al_3O_3N_5$ или $Si_3N_4/Si_3Al_3O_3N_5$.

Согласно результатам проведенных исследований, введение различных разбавителей в исходную шихту при горении системы **3SiO₂-4Al-N₂** приводит к снижению T_g и U_g , $m_{Si(своб.)}$ и повышению m_N в конечном продукте (рис. 4). При этом, однако, продукты остаются многофазными. Так, при разбавлении исходной шихты оксидом алюминия конечный продукт имеет следующий фазовый состав: $Si_3Al_3O_3N_5$, $\alpha-Al_2O_3$, $Si_3Al_6O_{12}N_2$ и следы $\beta-Si_3N_4$, а при использовании нитрида кремния в качестве разбавителя получается многофазный продукт, содержащий $\beta-Si_3N_4$, $Si_3Al_3O_3N_5$, $Si_3Al_6O_{12}N_2$.

Электронно-микроскопические исследования продуктов сгорания свидетельствуют (рис.3, а-е), что микроstructures конечных продуктов во многом определяются составом исходной смеси. Наблюдается существенное различие в микроstructures при отсутствии (рис.3, а-в) и наличии (рис.3, г-е) разбавителей в исходной смеси.

Исходя из полученных результатов были проведены дальнейшие исследования по горению системы **3SiO₂-nAl-N₂** для оптимизации исходной смеси по следующим параметрам: а) количество алюминия $n(Al)$ при одинаковом количестве разбавителя Al_2O_3 в исходной смеси; б) количество разбавителя $k(Si_3N_4)$ и в) количество поликристаллического кремния

$f(\text{Si})$ при одном и том же содержании алюминия. Необходимость проведения подобных исследований частично обусловлена использованием в качестве восстановителя металла (Al), способного взаимодействовать с азотом в процессе горения. В конечном итоге все эти исследования были направлены на: а) увеличение степени азотирования кремния или алюминия и уменьшению содержания свободного кремния в конечном продукте; б) исключение возможности образования сложного оксинитрида $\text{Si}_3\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{N}_2$, а также простых оксинитридов в конечных продуктах; в) обеспечение синтеза моносилалона $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и композиций на основе Si_3N_4 или $(\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5)$; г) выяснение возможности образования моносилалона (например, $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$), отличающегося по составу от $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$.

Влияние содержания алюминия в исходной смеси на закономерности горения и фазообразования изучалось на системе $3\text{SiO}_2\text{-nAl-1,5Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$. Влияние же количества нитрида кремния и поликристаллического кремния на параметры горения и состав продуктов исследовалось на системах $3\text{SiO}_2\text{-6Al-kSi}_3\text{N}_4\text{-N}_2$ и $\text{SiO}_2\text{-6Al-fSi-(3-f/3)Si}_3\text{N}_4\text{-N}_2$. Результаты этих исследований представлены на рис.4-6.

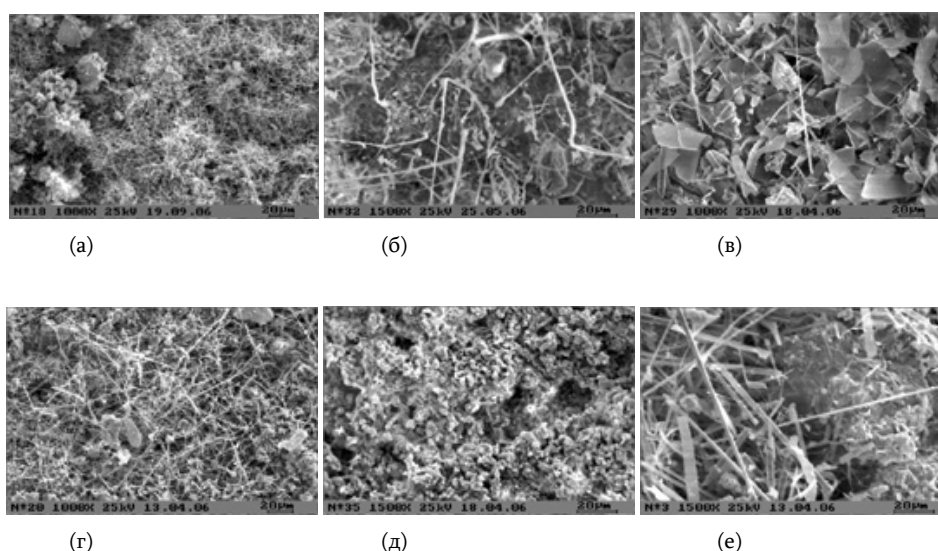


Рис. 3. Микроструктуры конечных продуктов, полученных при горении смесей: $\text{SiO}_2\text{-nAl}$ (а, б, в), $\text{SiO}_2\text{+6Al+kSi}_3\text{N}_4$ (г, д) и $\text{SiO}_2\text{+6Al+1,5Al}_2\text{O}_3$ (е) при различных значениях n, k : (а) - $n=2$; (б) - $n=4$; (в) - $n=6$; (г) - $n=6, k=1$; (д) - $n=6, k=2$.

Анализ влияния количества алюминия в исходной смеси на закономерности горения смеси $3\text{SiO}_2\text{+nAl+1,5Al}_2\text{O}_3$ свидетельствует о том, что T_f и U_f увеличиваются с ростом параметра n . При этом наблюдается также увеличение $m_{\text{Si(соеб.)}}$ и m_N в продуктах сгорания (рис.4).

Следует отметить, что применение Al_2O_3 в качестве разбавителя также не способствует образованию двухфазных продуктов: композитов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$ или $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$. При этом, как и в отсутствие разбавителя, также формируются многофазные продукты. В частности, только при $n=6$ наблюдалось формирование простого оксинитрида алюминия ($\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}$), а при

$n=4$ в продуктах не обнаруживался свободный кремний. Возможность образования Al_3O_3N в режиме горения при азотировании алюминия в присутствии разбавителя Al_2O_3 была подтверждена нами также результатами контрольных экспериментов: при горении смеси $2Al+1,5Al_2O_3$ в среде азота получен двухфазный продукт, содержащий Al_3O_3N и AlN .

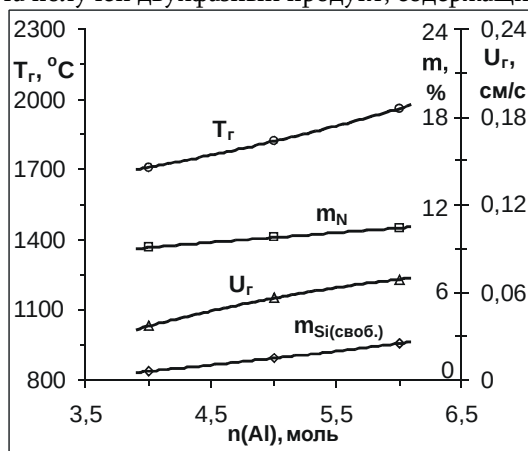


Рис. 4. Зависимости температуры (T_g) и скорости (U_g) горения, содержания азота (m_N) и свободного кремния ($m_{Si(своб.)}$) в конечном продукте от количества алюминия при горении смеси $3SiO_2+nAl+1,5Al_2O_3$ ($P_{N_2}=5,0$ МПа).

Разбавлением исходной смеси нитридом кремния (горение системы **$3SiO_2-6Al-kSi_3N_4-N_2$**), с одной стороны, улучшаются условия азотирования кремния, а с другой, обеспечиваются необходимые условия для получения моносиалона или композита на его основе. В результате получены однофазный ($Si_3Al_3O_3N_5$) или двухфазный ($Si_3N_4/Si_3Al_3O_3N_5$) продукты, с содержанием нитрида кремния в последнем от 10 до 33%. При этом также установлено, что увеличение параметра k приводит к уменьшению T_g и U_g , снижению содержания свободного кремния и повышению количества азота в конечном продукте (рис.5).

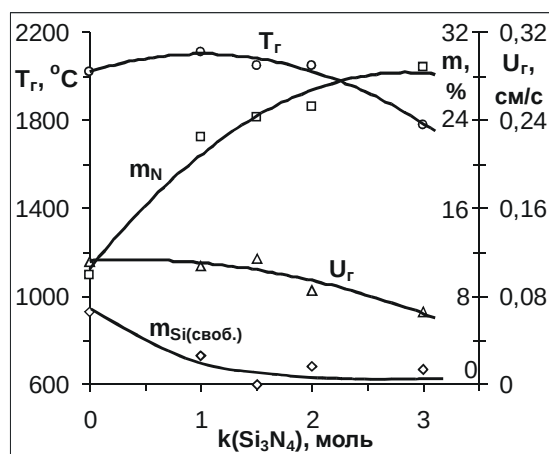


Рис. 5. Зависимости температуры (T_g) и скорости (U_g) горения, содержания азота (m_N) и свободного кремния ($m_{\text{Si(своб.)}}$) в конечном продукте от количества нитрида кремния при горении смеси $3\text{SiO}_2+6\text{Al}+k\text{Si}_3\text{N}_4$ в азоте ($P_{\text{N}_2}=5,0$ МПа).

Следует также отметить, что, аналогично случаю применения Al_2O_3 в качестве разбавителя при горении системы $3\text{SiO}_2-n\text{Al}-\text{N}_2$, не приведшего к образованию двухфазного продукта (композиов $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$), горение смеси $3\text{SiO}_2+6\text{Al}+3\text{Si}_3\text{N}_4$ также не приводит к образованию моносиалона $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$, хотя состав смеси соответствует получению данного сиалона.

Вышеуказанный сиалон не образуется также в результате горения системы $3\text{SiO}_2-6\text{Al}-3\text{Si}_3\text{N}_4-\text{N}_2$, в которой часть нитрида кремния заменяется поликристаллическим кремнием. Изучение влияния количества поликристаллического кремния $f(\text{Si})$ в исходной смеси на закономерности горения и состав конечных продуктов для системы $3\text{SiO}_2-6\text{Al}-f\text{Si}-(3-f/3)\text{Si}_3\text{N}_4-\text{N}_2$ свидетельствует о том, что при различных значениях параметра f получаются многофазные продукты – в исследованных условиях образование однофазного продукта $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_2\text{N}_6$ не имеет места. В зависимости от величины f наблюдается образование трехфазного или четырехфазного конечных продуктов: $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и следы SiO_2 (при $f=0$); $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\text{Si}_{4,69}\text{Al}_{1,3}\text{O}_{1,3}\text{N}_{6,69}$ (при $f=2,25$); $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\text{Si}, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (при $f=4,5$); $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$, $\text{Si}, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si}_{4,69}\text{Al}_{1,3}\text{O}_{1,3}\text{N}_{6,69}$ (при $f=6$). Из проведенных опытов следует (рис.6), что с ростом f параметры T_g и U_g проявляют тенденцию к насыщению, а также имеет место увеличение количества свободного кремния и уменьшение содержания азота в конечном продукте.

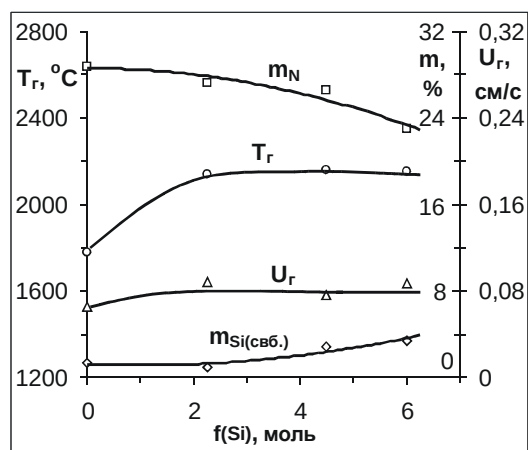


Рис.6. Зависимости температуры (T_r) и скорости (U_r) горения, содержания азота (m_N) и свободного кремния ($m_{Si(своб.)}$) в конечном продукте от количества кремния при горении смеси $3SiO_2+6Al+fSi+(3-f/3)Si_3N_4$ в азоте ($P_{N_2}=5,0$ МПа).

Таким образом, при сопоставлении полученных результатов для различных систем, можно констатировать, что только при горении системы **$3SiO_2-6Al-kSi_3N_4-N_2$** при относительно низких давлениях газа можно осуществить СВ синтез моносиалона $Si_3Al_3O_3N_5$ и его композита $Si_3N_4/Si_3Al_3O_3N_5$ с различным содержанием нитрида кремния. В остальных случаях получаются многофазные продукты. На рис.7 приведены рентгенограммы однофазного продукта – моносиалона $Si_3Al_3O_3N_5$ (а) и двухфазного продукта – композита $Si_3N_4/Si_3Al_3O_3N_5$ (б), полученных при горении смеси **$3SiO_2+6Al$** в среде азота в присутствии разбавителя Si_3N_4 . Здесь же для сравнения приведена рентгенограмма многофазного продукта Si , $Si_3Al_3O_3N_5$, $\gamma-Al_2O_3$, $\epsilon-Al_2O_3$ (в), полученного в отсутствие разбавителя.

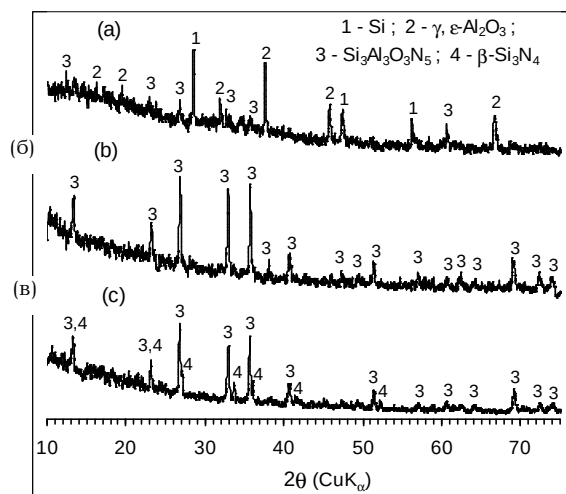


Рис.7. Рентгенограммы конечных продуктов, полученные при горении смесей $3\text{SiO}_2+6\text{Al}$ (а), $3\text{SiO}_2+6\text{Al}+\text{Si}_3\text{N}_4$ (б) и $3\text{SiO}_2+6\text{Al}+2\text{Si}_3\text{N}_4$ (в) в среде азота ($P_{\text{N}_2}=5,0 \text{ МПа}$).

В системах $3\text{SiO}_2\text{-nAl-N}_2$, $3\text{SiO}_2\text{-nAl-1,5Al}_2\text{O}_3\text{-N}_2$, $3\text{SiO}_2\text{-6Al-kSi}_3\text{N}_4\text{-N}_2$ и $3\text{SiO}_2\text{-6Al-fSi-(3-f/3)Si}_3\text{N}_4\text{-N}_2$ варьирование параметров n , k и f существенно влияет не только на параметры горения, химический и фазовый составы, но и на формирование микроструктур конечных продуктов. Микроструктуры конечных продуктов, полученных при горении смесей с различным содержанием поликристаллического кремния в исходной смеси, приведены на рис.8. Из сравнения с данными, представленными на рис.3, следует, что существенное различие в микроструктурах наблюдается как при отсутствии (рис.3, а-в) и наличии разбавителя (рис.3, г-е), так и при использовании поликристаллического кремния (рис.8, а-в). Эти микроструктуры определяются также значениями параметров n , k и f . При этом в конечных продуктах зарегистрировано формирование нитевидных кристаллов и зернистой структуры, соотношение которых зависит от условий проведения процесса. В определенных условиях, например, при горении смесей $3\text{SiO}_2\text{-6Al-kSi}_3\text{N}_4$ (при $k=2$) и $3\text{SiO}_2+6\text{Al+fSi+(3-f/3)Si}_3\text{N}_4$ (при $f=2,25$), формируется только зернистая структура (рис.3, д и рис.8, а), что также может представлять определенный интерес с точки зрения получения материалов с регулируемой микроструктурой.

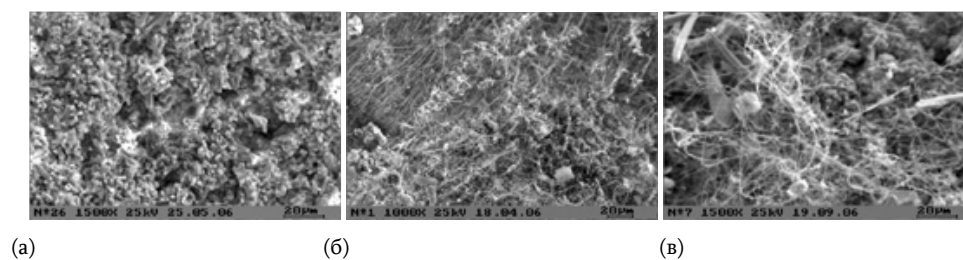


Рис. 8. Микроструктуры конечных продуктов, полученных при горении смеси $3\text{SiO}_2+6\text{Al+fSi+(3-f/3)Si}_3\text{N}_4$ при различных значениях f : (а) - $n=6$, $f=2,25$; (б) - $n=6$, $f=4,5$; (в) - $n=6$, $f=6$.

Выводы

1. Выявлены основные факторы, влияющие на закономерности горения системы $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$, полноту азотирования кремния, а также микроструктуру и состав конечных продуктов. Показано, что азотирование смесей $\text{SiO}_2\text{-Al}$ и синтез композита $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ сопровождаются образованием сиалонов и его композитов с различным содержанием компонентов и свободного кремния.
2. Установлено, что состав и микроструктуру конечных продуктов можно контролировать изменением соотношения составляющих в исходной смеси и давления газовой среды. Конечные продукты получают в виде нитевидных кристаллов или зерен, соотношение которых меняется в зависимости от условий проведения процесса.
3. Показано, что при горении смесей $\text{SiO}_2\text{-Al-Si}_3\text{N}_4$ при низких давлениях азота можно синтезировать однофазный сиалон $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ и композиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ с различным содержанием нитрида кремния.

$\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՅՐՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԻԹՅՈՒՆՆԵՐՆ ԵՎ ՄԻԼԻՑԻՈՒՄԻ ՆԻՏՐԻԴԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԿՈՄՊՈԶԻՏՆԵՐԻ ՈՒ ՄՈՆՈՍԻԱԼՈՒԻ ՄԻՆԹԵԶԸ

Լ. Ս. ԱՐՈՎՅԱՆ և Ս.Լ. ԽԱՌԱՅՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է միաֆազ սիալոնի (մոնոսիալոնի) և $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ կոմպոզիտի ԲԻ սինթեզի հնարավորությունը ազոտի համեմատաբար ցածր ճնշումների (0,1-6,0 ՄՊա) դեպքում, որպես սիլիցիումի հումք օգտագործելով կվարցային ավազը: Բացահայտվել են $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$ համակարգի այրման օրինաչափությունների, սիլիցիումի ազոտացման աստիճանի, ինչպես նաև վերջանյութերի բաղադրության ու միկրոկառուցվածքի վրա ազդող հիմնական գործոնները: Ցույց է տրվել, որ $\text{SiO}_2\text{-Al}$ և $\text{SiO}_2\text{-Al-Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)$ խառնուրդների ազոտացումն այրման ռեժիմում միշտ ուղեկցվում է սիալոնների (SiAlON) առաջացումով: Ընդ որում, կախված նոսրացուցիչի քանակից և բնույթից (Si_3N_4 , Al_2O_3) ստացվում են բաղադրիչների ու ազատ սիլիցիումի տարբեր պարունակությամբ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiAlON}$ կոմպոզիտներ: Կոմպոզիտների բաղադրությունն ու միկրոկառուցվածքը կարելի է կարգավորել ելային խառնուրդում բաղադրիչների հարաբերակցության և միջավայրի ճնշման փոփոխությամբ: Ցույց է տրվել, որ $\text{SiO}_2\text{-Al-Si}_3\text{N}_4$ խառնուրդների այրումը ազոտի ցածր ճնշումների տակ իրականացնելիս կարելի է սինթեզել $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ մոնոսիալոն և տարբեր քանակությամբ սիլիցիումի նիտրիդ պարունակող $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ կոմպոզիտներ:

COMBUSTION LAWS IN THE $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$ SYSTEM AND SYNTHESIS OF MONOSIALON AND SILICON NITRIDE-BASED COMPOSITES

L. S. ABOVYAN and S. L. KHARATYAN

The possibility on SH synthesis of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite and single-phase sialon (monosialon) at relatively low nitrogen pressures (0.1-6.0 MPa) has been studied using silicon dioxide (silica sand) as a silicon precursor. The main factors influencing on the combustion laws of the $\text{SiO}_2\text{-Al-N}_2$ system, completeness of silicon nitriding, as well as on the microstructure and composition of end-products were revealed. It was shown that nitriding the $\text{SiO}_2\text{-Al}$ and $\text{SiO}_2\text{-Al-Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3)$ mixtures under the combustion mode was always accompanied by formation of sialons (SiALON). Depending on amount and the type of the diluent $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiALON}$ composites with various contents of components and free silicon were obtained. The composition and microstructure of composites may be controlled by changing the ratio of components in the initial charge and the pressure of gas atmosphere. It was established that at low nitrogen pressures combustion of $\text{SiO}_2\text{-Al-Si}_3\text{N}_4$ mixtures may result in $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ monosialon and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ composite with different contents of silicon nitride.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Теория и практика / под ред. А.Е. Сычева. Черноголовка, Территория, 2001, с.237.
- [2] Смирнов К.Л., Боровинская И.П. // Известия ВУЗов, сер. «Цветная металлургия», 2002, № 4, с.56.
- [3] Borovinskaya I.P., Smirnov K.L. // Refractory Technical Ceramics, 1999, №3, p.15.
- [4] Smirnov K.L., Borovinskaya I.P. // Key Engineering Materials, 2002, v. 217, p.159.
- [5] Krestan J., Sajgalik P. and Panek Z. // Journal of the European Ceramic Society, 2004, v. 24, iss. 5, p.791.
- [6] Nersisyan H.H., Abovyan L.S., Kharatyan S.L. // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1999, v. 8, №2, p.153.
- [7] Абовян Л.С., Нерсисян Г.А., Харатьян С.Л. // Физика горения и взрыва, 2000, т. 36, №2, с.51.
- [8] Abovyan L.S., Nersisyan H.H., Kharatyan S.L., Saiu R., Orru R., Cao G., Zedda D. // Ceramics International, 2001, v. 27, №2, p.163.