

УДК: 538.911: 620.22:

DOI: [10.47813/nto.2.2022.5.14-25](https://doi.org/10.47813/nto.2.2022.5.14-25) EDN: [WMSGCM](https://www.wmsgcm.com)



Получение термостабильных легированных углекомпонитных материалов, содержащих фазы $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

И.С. Жеребцов^{1*}, А.В. Осадчий², В.В. Савин¹, Л.А. Савина¹, В.А. Чайка³

¹ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта», ул. А. Невского, 14, Калининград, 236016, Россия

²ФГНУ «Институт общей физики им. А.М. Прохорова» Российской академии наук, ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

³ООО «Форум», Соборный проспект, 158, Запорожье, 69001, Украина

*E-mail: zheredcov@mail.ru

Аннотация. В статье предложена к рассмотрению технология легирования наноструктурированного углеродного материала Таунит-М азотом и кремнием, сочетающая в себе механохимический синтез в шаровой планетарной мельнице и многостадийную термическую обработку до 1100°C. Механохимические методы обработки углеродного материала позволяют получить в нем структурно-фазовые состояния, содержащие метастабильные фазы и аморфные (некристаллические) структуры, которые другими методами не могут быть реализованы. Подобранные параметры обработки способствуют достижению равномерного распределения фаз в синтезированном углекомпонитном материале. Сочетание механохимических методов и последующего отжига становится альтернативной основой для технологии получения легированных углекомпонитных материалов, содержащих фазы нитрида и оксинитрида кремния. Основной технологической задачей при создании такого материала является достижение необходимого баланса поддержание определенного баланса между фазами: углерод - нитрид кремния - оксинитрид кремния - фазы легирующих элементов. Исследован фазовый состав полученных образцов методом рентгеновской дифрактометрии, дана оценка пористости и распределению химических элементов в образцах полученного материала при помощи рентгеновской томографии и сканирующей электронной микроскопии. На основании полученных результатов сформулированы выводы о формировании в термостабильном наноуглеродном материале фаз графитоподобного карбонитрида, нитрида и оксинитрида кремния.

Ключевые слова: механохимический синтез, легирование углеродного материала, термостабильность, пористость, графитоподобный карбонитрид, нитрид и оксинитрид кремния

Production of thermally stable alloyed carbon composite materials containing $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ phases

I.S. Zherebtcov^{1*}, A.V. Osadchy², V.V. Savin¹, L.A. Savina¹, V.A. Chaika³

¹Immanuel Kant Baltic Federal University, Nevskogo Street, 14, Kaliningrad 236016, Russian Federation

²A.M. Prokhorov Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences, Vavilova str., 38, Moscow, 119991, Russia

³LLC "Forum", Soborniy prospect, 158, Zaporizhzhia 69001, Ukraine

*E-mail: zheredcov@mail.ru

Abstract. The article proposes a technology for alloying nanostructured carbon material with Taunite nitrogen and silicon, combining mechanochemical synthesis in a spherical planetary mill and multistage heat treatment up to 1100°C. Mechanochemical methods of processing carbon material make it possible to obtain structural-phase states in it containing metastable phases and amorphous (non-crystalline) structures that cannot be realized by other methods. The selected processing parameters contribute to achieving a uniform phase distribution in the synthesized carbon composite material. The combination of mechanochemical methods and subsequent annealing becomes an alternative basis for the technology of obtaining alloyed carbon composite materials containing phases of silicon nitride and oxynitride. The main technological task in creating such a material is to achieve the necessary balance to maintain a certain balance between the phases: carbon - silicon nitride - silicon oxynitride - phases of alloying elements. The phase composition of the obtained samples was investigated by X-ray diffractometry, the porosity and distribution of chemical elements in the samples of the obtained material was estimated using X-ray tomography and scanning electron microscopy. Based on the results obtained, conclusions are formulated about the formation of phases of graphite-like carbonitride, nitride and oxynitride of silicon in a thermally stable nanocarbon material.

Keywords: mechanochemical synthesis, alloying of carbon material, thermal stability, porosity, graphite-like carbonitride, nitride and oxynitride of silicon

1. Введение

Спектр использования углеродных материалов весьма широк, в него входят авиастроение и ракетостроение, металлургия, нефтяная промышленность, машиностроение и др. Формирование в углеродных наноматериалах фаз нитрида (Si_3N_4) и оксинитрида ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) кремния ведет к повышению окислительной и высокотемпературной стойкости материала. Синтез подобных структурно-фазовых образований требует технологий, связанных с экстремальным воздействием на вещество в конденсированном состоянии, включая высокие давления и температуры. Используемые технологии формирования указанных фаз в основном базируются на проведении химических реакций при высоких температурах [1]. При этом достигается крайне неравномерное распределение фаз в объеме материала, что снижает его качество и свойства.

2. Цель исследования

Целью данной работы является получение термостабильного наноуглеродного материала, легированного азотом и кремнием, используя сочетание технологий механохимического синтеза и многостадийной термообработки при температуре не выше 1100°C .

3. Методы и материалы исследования

Механохимический синтез проводили в планетарной шаровой мельнице РМ-100 (Retch Technology, Hamburg, Germany), в которой обрабатываемый материал испытывал как ударные, так и истирающие воздействия. Многостадийную термообработку проводили в вакуумной печи позволяющей поддерживать температуру $20-1100^\circ\text{C}$ при вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-3}$ mbar.

Для получения легированного наноуглеродного материала в качестве основы взят углеродный наноструктурный материал «Таунит-М» (ТУ 2166- 001-77074291-2012 Россия, Тамбов, ООО "НаноТехЦентр"). В состав смеси входили: 0,5 г. «Таунит-М», 1 г. кремний (КР0 ГОСТ 2169-69), 2,5 г. меламин (ГОСТ 7579-76), все компоненты использовали фракции ≤ 56 мкм.

Добавление в состав меламина не случайное, т.к. механохимический синтез приводит к получению дисперсного порошка, который практически не компактируется. Добавление меламина решает эту технологическую проблему. Кроме того, меламин

является источником азота для легирования, а также дополнительным источником углерода.

На первом этапе проводили механохимический синтез в РМ-100 при 600 об/мин в агатовом стакане с агатовыми шарами в этаноле. Время обработки составило 10 часов, при режиме включающем остановку процесса каждые 2 часа на 0,5 часа. Как было показано нами ранее [2] такой режим максимально способствует фазообразованию в обрабатываемом углеродном материале.

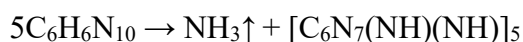
Далее полученный материал просушивался при температуре $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 4 часов и компактировался в таблетки диаметром 6 мм при давлении 1,5 т (пресс гидравлический с максимальным усилием 10 т), масса образцов составила $(0,060 \pm 0,001)$ г.

На третьем этапе выполнялся многоступенчатый отжиг в вакууме: $(360 \pm 5)^\circ\text{C}$ – 1 час; $450 \pm 5^\circ\text{C}$ – 1 ч; $1100 \pm 5^\circ\text{C}$ – 1 час (2 часа, 3 часа, 4 часа, соответственно для каждого образца). После каждой ступени выполняли охлаждение до комнатной температуры. При нагреве до 350°C скорость составила $\sim 10^\circ\text{C}/\text{мин}$; от 350 до 460°C скорость $\sim 3^\circ\text{C}/\text{мин}$; от 460 до 1100°C скорость $\sim 5^\circ\text{C}/\text{мин}$.

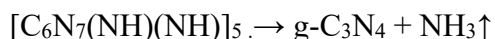
Первые две ступени термообработки выполняются для разложения меламина. На первой ступени меламин через ряд промежуточных реакций преобразуется в мелем с выделением аммиака:



На второй ступени мелем преобразуется в мелон $[\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH})(\text{NH})]_n$ также с выделением аммиака (NH_3):



Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к образованию графитоподобного карбонитрида g- C_3N_4 [3]:



Суммарное выделение аммиака при используемом синтезе, согласно приведенным реакциям, достигает до 30 вес. %. Такой результат не противоречит данным измерения убыли веса экспериментального образца (таблетки) после всех стадий обработки.

В реализованной технологии синтеза, отжиг в вакууме ($\leq 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) выполнялся только на начальной стадии, а далее атмосферой служили выделяемые вещества, в основном аммиак.

Фазовый состав полученных образцов был исследован методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра ДРОН-3М, $\text{Co-K}\alpha$ -излучением, измерения были проведены в интервале углов Брэгга $10 - 90^\circ$ с шагом сканирования 0.05° и экспозицией в точке - 3 с.

Для оценки пористости и наличия/отсутствия внутренних дефектов был выполнен неразрушающий контроль компактированных углеродных образцов с помощью микрофокусной системы рентгеновского контроля Y. Cheetah 160kV [4]. Данная система рентгеновского контроля обладает превосходными техническими характеристиками для получения данных о местоположении и геометрии дефектов [5]. Трехмерная визуализация и анализ трехмерных изображений исследуемых образцов выполнялись с помощью программы "VG Studio 2.2" [6], в которой реконструкция данных реализуется с помощью алгоритма Фельдкампа [7].

Распределение химических элементов в исследуемом образце анализировали на растровом электронном микроскопе. Характеристики растрового электронного микроскопа JEOL: разрешение 0,8 нм (15 кВ), 1,2 нм (1 кВ), 3,0 нм (15 кВ, 5 нА, рабочий отрезок 10 мм); ускоряющее напряжение 10 В - 30 кВ; катод – Шоттки; ток пучка - 1 пА - 200 нА; диапазон увеличений от $\times 25$ до $\times 1000000$.

4. Полученные результаты

Рентгенографические исследования полученных образцов после 2, 3 и 4 часов отжига при 1100°C выявляют совпадающий набор дифракционных максимумов (рисунок 1). Это свидетельствует о термической стабильности фазового состояния в синтезированном материале. В эксперименте наблюдается наложение многих пиков от различных фаз. Использование характеристического Co -рентгеновского излучения и наличие на дифрактограмме пиков, принадлежащих $\text{K}\beta$ -линии, существенно расширило набор экспериментальных данных. Сопоставляя интенсивности и форму дифракционных максимумов, полученных от разных фазовых составляющих исследованного образца для $\text{Co-K}\alpha$ и $\text{Co-K}\beta$ линий позволило повысить достоверность результатов идентификации. При анализе были использованы экспериментальные данные для эталонного порошкового образца кремния с дисперсностью $1 \div 6$ мкм,

подвергнутого отжигу 1 час при 1100°C (рисунок 1). На рисунке 1 присутствует следующий ряд интерференционных максимумов принадлежащих кремнию: $(111)_\beta$; $(111)_\alpha$, $(200)_\beta$; $(200)_\alpha$; $(311)_\beta$; $(311)_\alpha$; $(400)_\beta$; $(331)_\beta$; $(400)_\alpha$. Их соотношение интенсивностей (30:100:17:60:8:2:2:6:8) в пределах точности эксперимента, которая зависит от самой интенсивности ($\approx N^{-1/2}$), хорошо согласуется с табличными данными [8] и экспериментальными соотношениями интенсивностей дифракционных максимумов для K_β и K_α линий эталонного образца. О качестве рентгеновского эксперимента свидетельствует расщепление дуплета $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ для дифракционных максимумов кремния с индексами интерференции (220), (311) и (400). Указанный эффект сохраняется и на дифрактограммах образцов из синтезированного материала.

Все это позволяет с высокой степенью достоверности утверждать, что в материале присутствуют несколько (не менее двух) новых (синтезированных) фаз. Подтверждением служит наличие относительно острого дифракционного максимума (линии) в области $2\theta = 30,77^\circ$ и серии накладывающихся размытых максимумов во втором диапазоне углов $2\theta = (39,67 \div 45,90)^\circ$. Схожие сильно размытые пики присутствуют и в третьем диапазоне углов $2\theta = (70 \div 73)^\circ$. Хотя в этом диапазоне присутствует дифракционный максимум Si $(400)_\beta$, но он имеет острую форму и слабо влияет на формирование размытых дифракционных максимумов. Относительно острый максимум для $2\theta = 30,77^\circ$ (первая область) не относится к исходным компонентам синтеза. Более того в эксперименте присутствует относящейся к той же (синтезированной) фазе дифракционный максимум для Co- K_β -линии при $2\theta = 27,77^\circ$. Это подтверждает его интенсивность (по отношению к максимуму Co- K_α -линии) и форма (полуширина). Второй и третий выделенные диапазоны углов свободны от наложения дифракционных максимумов исходных фаз, включая кремний и углерод (в различных его модификациях). Согласно источника [9] в указанную область попадает дифракционный максимум фазы β -Si₃N₄ (33-1160) с $d/n = 4,43$ и фазы Si₂N₂O (18-1171) $d/n = 4,44$ (табл.1), которые начали формироваться еще при механохимическом синтезе (см. дифрактограмму original на рисунке 1).

Отсутствие фазы SiC объясняется фазовым переходом в присутствии аммиака от преимущественно структуры, связанной Si-C, к структуре, связанной Si-N. Расчеты [10] показывают, что атомная структура со связью Si-N-C демонстрирует значительно меньшую общую энергию 0,65 эВ, чем при связывании Si-C-N, что объясняет более сильное сродство связей Si-N, чем Si-C связи.

Таким образом, приоритетным процессом в данной технологии является формирование фазы α - Si_3N_4 , которая при высоких температурах переходит в β - Si_3N_4 , а в дальнейшем и оксинитрид кремния.

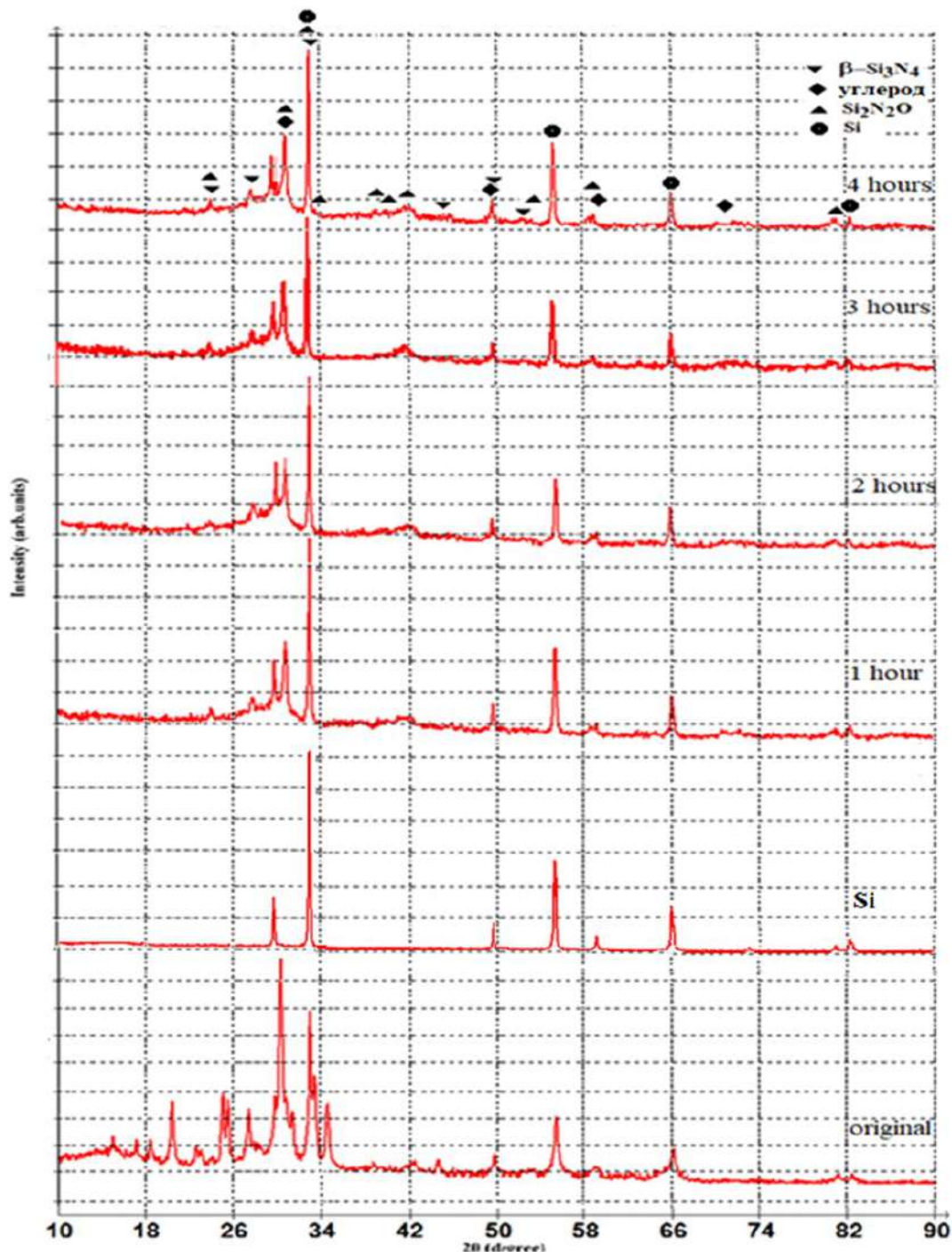


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов после отжига.

Для идентификация пика при $29,77^\circ$ был получен образец (таумел) по аналогичной технологии для состава «Таунит-М»+меламин. Рентгеновские

исследования показывают, что в результате на дифрактограмме формируется пик по аморфному типу около 30° (рисунок 2), который налагается на еще два пика $\sim 22,9^\circ$ и $\sim 28,5^\circ$.

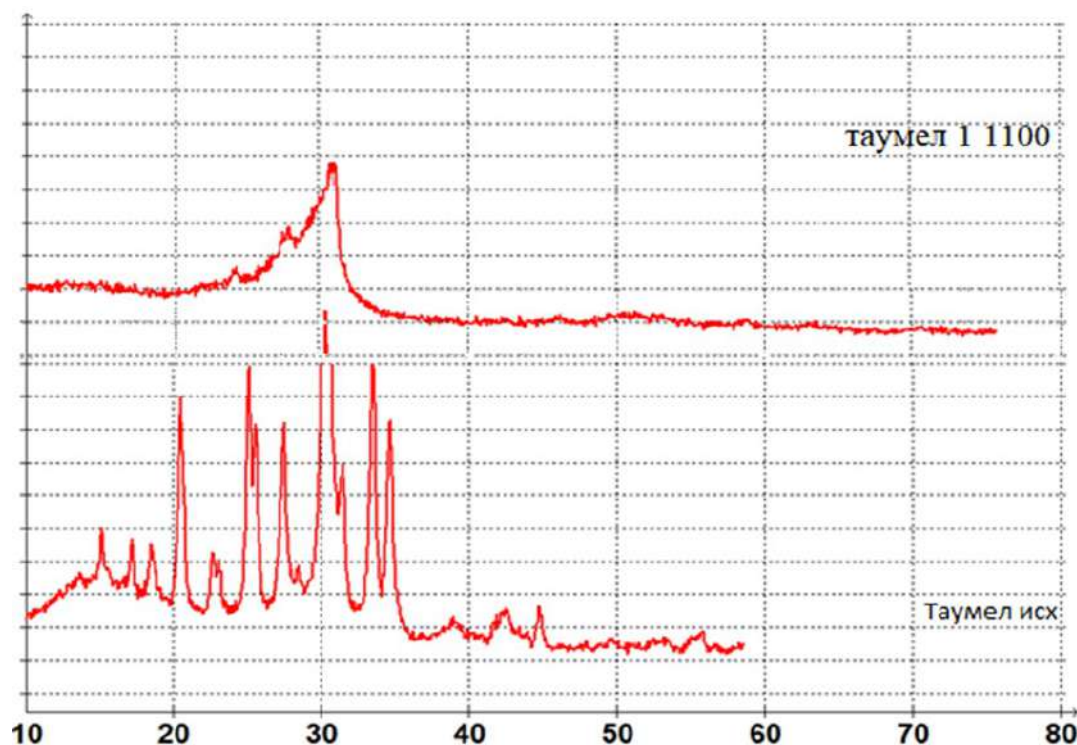


Рисунок 2. Дифрактограммы для состава «Таунит-М»+меламин.

Было высказано предположение о формировании пирографита и графитоподобного карбонитрида. Это находит подтверждение в ряде работ ученых.

Синхронный термический анализ, выполненный в режиме дифференциальный термический анализ –термическая гравиметрия (ДТА/ТГ) с использованием дериватографа Shimadzu TG-60, показывает, что при 445°C возможно разложение мелона до графитоподобного карбонитрида [3].

Согласно [11] на дифрактограммах отожжённого меламин при 450°C фиксируются рентгеновские рефлексы ($\text{Cu} - \text{K}\alpha$ излучение) при углах Брэгга $\sim 13,1^\circ$ и $27,5^\circ$, соответствующие индексам Миллера (100) и (002) графитоподобного нитрида углерода. Дифракция рентгеновского излучения при этом происходит с основных структурных элементов $g - \text{C}_3\text{N}_4$ – трис-триазиновых блоков и сопряженных с ними ароматических колец [12]. С ростом температуры обработки до 550°C упорядочивается

кристаллическая структура графитоподобного нитрида углерода, повышается плотность образца.

Авторы [3] также утверждают, что с ростом температуры от 450 до 550 °С увеличивается удельная поверхность до $58,6 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ и трехкратно возрастает суммарный объем пор с $0,07$ до $0,20 \text{ см}^3\text{г}^{-1}$ наряду с увеличением средней ширины пор с $0,6$ до $13,8$ нм.

При термической обработке меламината отмечаются максимальные потери веса более 60 % при температуре 720 °С. При термообработке основным летучим продуктом является аммиак, но при температуре свыше 620 °С проявляется образование HCN и других соединений – фрагментов мелона [13].

В представляемом исследовании образцы после отжига теряли вес вдвое. Учитывая особенности технологии, ожидалось формирование пор в материале. Для их выявления и оценки размеров пор были проведены исследования на томографе.

Томографические исследования образцов показывают мелкодисперсную структуру с однородным распределением элементов (рисунок 3). Однако выявить поры не удалось, что может быть связано с малым размером пор и/или поглотительной способностью материала.

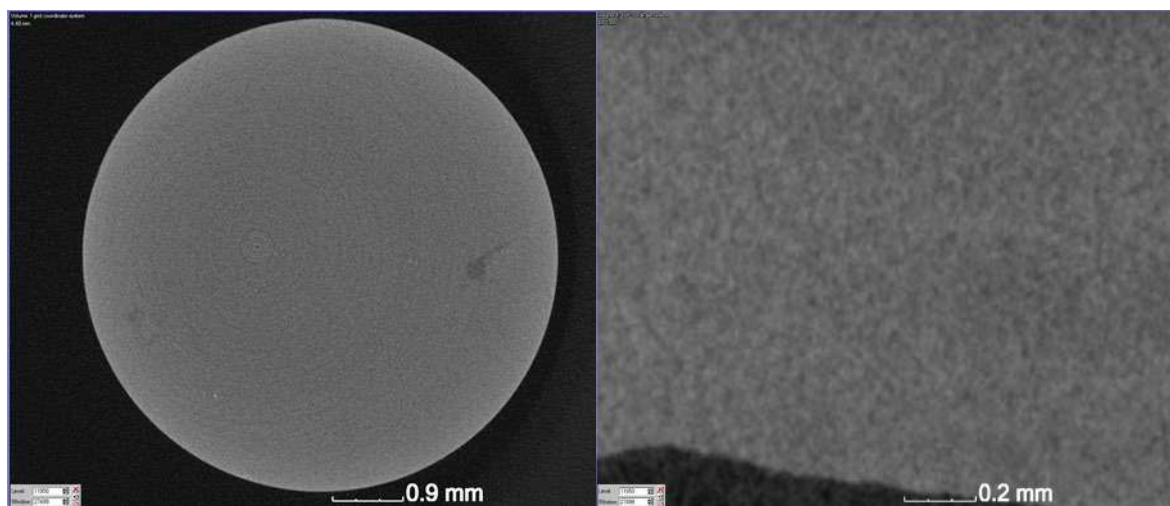
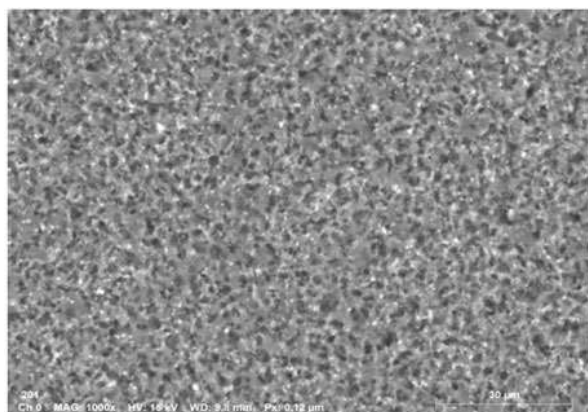


Рисунок 3. Изображение (окно программы VG Studio 2.2) образца после 3 часов отжига при 1100 °С.

Для выявления пор и оценки их размеров были выполнены исследования на электронном микроскопе (рисунок 4). Попутно было оценено распределение химических элементов в материале (рисунок 5).



Element	At. No.	Mass Norm. [%]	rel. error [%] (1 sigma)
C	6	59.10	5.27
N	7	5.40	5.49
O	8	10.45	5.22
Si	14	24.21	2.55
Fe	26	0.84	2.24
		100.00	

Рисунок 4. Изображения СЭМ и химсостав образца после 3 часов отжига 1100 °С.

Как видно из результатов исследования в материале сформировано равномерное распределение химических элементов. Место нахождения пор было получено наложением изображений одного и того же окна в характеристических излучения C, N, Si, O и Fe (рисунок 6). Оценочный размер видимых крупных пор 1-1,5 мкм.

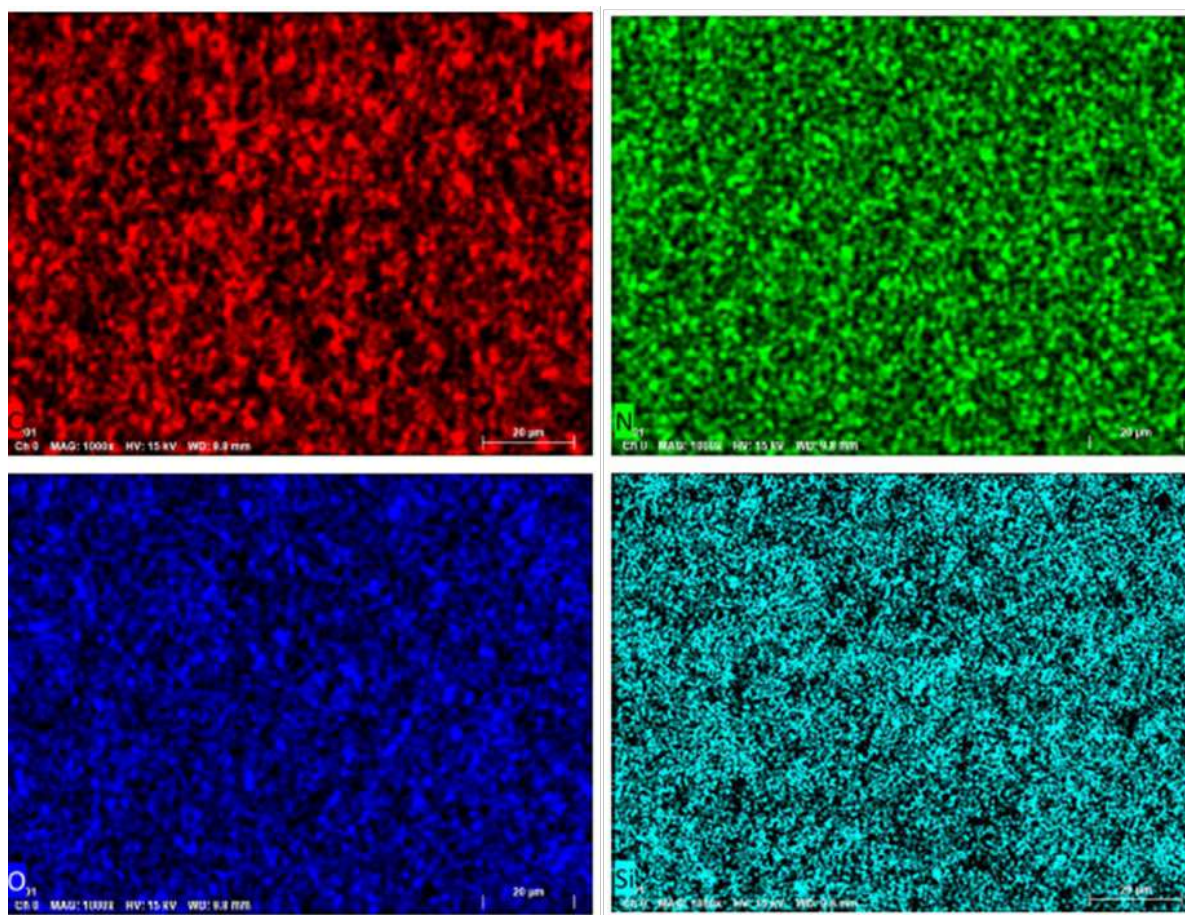


Рисунок 5. Изображения СЭМ образца после 3 часов отжига 1100 °С в разных характеристических излучениях.

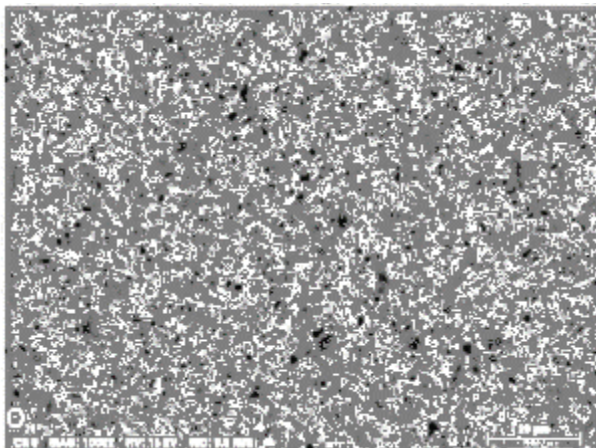


Рисунок 6. Изображение, полученное наложением.

4.1. Обсуждение результатов

Согласно полученным результатам, можно с большой долей достоверности утверждать, что по предложенной технологии в материале осуществлялись одновременно несколько процессов. При механохимическом синтезе формируется конгломерат таунита с кремнием, где в качестве связующего материала выступает меламин. При ступенчатом отжиге меламин разлагается с выделением аммиака, который взаимодействует с таунитом и кремнием. Сам меламин через ряд реакций разложения переходит в графитоподобный карбонитрид. С другой стороны, Таунит через взаимодействие с меламином и его разложение тоже частично переходит в γ - C_3N_4 . Кремний взаимодействует с выделяющимся аммиаком формирует фазу α - Si_3N_4 , которая при высоких температурах переходит в β - Si_3N_4 , а в дальнейшем и оксинитрид кремния. Помимо нитрида кремния формирование оксинитрида кремния обусловлено наличием остаточного кислорода, который может быть внесен в систему с меламином и Таунитом. Также необходимо отметить, что наблюдаемое уменьшение веса вдвое объясняется выделением летучих продуктов, в основном аммиака, но при температуре свыше 600 - 700 °C могут выделяться HCN и другие фрагменты мелона. На всех стадиях технологии (механохимическом синтезе и термообработке) возможно также появление свободного углерода, который при высоких температурах вступает в реакцию с летучими продуктами и покидает материал.

То, что некоторые реакции протекают при меньшей, чем характерная температура реакции объясняется, во-первых, использованием механохимического синтеза на начальной стадии, что делает предпосылку на снижение температуры формирования фаз, а во-вторых, при термообработке в материале образуются поры, которые могут

вначале формироваться закрытыми в локальных местах, что может вызвать повышение давления, которое и способствует формированию фаз.

5. Выводы

В работе удалось получить однородный структурно-фазовый композит со статистически равномерным распределением элементного состава в объеме.

Оценочный размер пор не более 1-1,5 мкм.

По предложенной технологии получен материал с основными фазами: нитрид и оксинитрид кремния и графитоподобный карбонитрид.

Совпадающий набор дифракционных максимумов при разных временных параметрах термообработки позволяет сделать заключение о термической стабильности полученного материала.

Так как не весь кремний вступил в реакцию можно рекомендовать изменить соотношение кремний: меламин для дальнейших исследований.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке БФУ им. И. Канта в рамках научного проекта № 9, от 12.10.2021г.

Список литературы

1. Egelja, A. Synthesis of crystalline silicon oxynitride composites / A. Egelja, J. Dukić, S. Bošković, A. Radosavljević-Mihajlović, B. Matović. – М.: Physical chemistry, 2006. – 22 p.
2. Chaika, V. A. Hybrid technology for the synthesis of ultrafine carbon powder material in an amorphous state / V. A. Chaika, V. V. Savin, I. S. Zhrebcev, M. E. Boiko, A. M. Boiko // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – 939 012018. doi:10.1088/1757-899X/939/1/012018
3. Чебаненко, М. И. / Получение нанопорошков графитоподобного нитрида углерода и их фотокаталитическая активность под действием видимого света / М. И. Чебаненко, Н. В. Захарова, В. И. Попков // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93. – № 4. – С. 490-497. DOI: 10.31857/S0044461820040039
4. Установки рентгеновского контроля YXLON – видеть, а не смотреть [Электронный ресурс] – 2016. – Global Engineering – URL.: <https://global-smt.ru/articles/ustanovki-rentgenovskogo-kontrolya-yxlon-videt-a-ne-smotret/>

5. Нарикович, А. С. Рентгеновская томография как метод диагностики рентгенооптических элементов / А. С. Нарикович, П. А. Ершов, В. Н. Лейцин, В. В. Савин, А. А. Снигирев // Приборы и техника эксперимента. – 2017. – № 3. – С. 88-91.
6. <http://www.volumegraphics.com/en/products/vgstudio/basic-functionality>
7. Feldkamp, L. A. Practical cone-beam algorithm / L. A. Feldkamp, L. C. Davis, J. W. Kress // Journal of The Optical Society of America A-optics Image Science and Vision. – 1984. – V 1(6). – P. 612.
8. Горелик, С. С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – Москва: «Металлургия», 1970.
9. Powder Diffraction File / International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A. – 1993.
10. Chen, C. W. The affinity of Si–N and Si–C bonding in amorphous silicon carbon nitride (α -SiCN) thin film / C. W. Chen, C. C. Huang, Y. Y. Lin, L. C. Chen, K. H. Chen // Diamond and Related Materials. – 2005. – V 14(3-7). – P. 1126-1130. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.045>
11. Sheng, Ye. A review on g-C₃N₄ for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction / Ye Sheng, R. Wang, M.-Z. Wu, Y.-P. Yuan // Appl. Surface Sci. – 2015. – V 358. – P. 15-27. doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.173
12. Wen, J. A review on g- C₃N₄-based photocatalysts / J. Wen, J. Xie, X. Chen, X. Li // Appl. Surface Sci. – 2017. – V 391. – P. 72-123. doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030
13. Schaber, P. M. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel / P. M. Schaber, J. Colson, S. Higgins, D. Thielen, B. Anspach, J. Brauer // Thermochim. Acta. – 2004. – V 424(1-2). – P. 131-142. doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.018