

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НИТРИД-, КАРБИДКРЕМНИЕВОГО ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$) КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

А.В. РЫГИН

Томский политехнический университет,
E-mail: alexander.rygin@gmail.com

PROPERTIES OF SILICON NITRID, SILICON CARBIDE ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$) COMPOSITE MATERIALS

A.V. RYGIN

Tomsk Polytechnic University
E-mail: alexander.rygin@gmail.com

Abstract. *Materials based on silicon carbide and nitride occupy a certain segment of ceramics market due to its thermal and chemical stability, thermal conductivity and hardness. In presented report properties, composition, structure and catalytic activity of silicon nitride and silicon carbide $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ material have been studied. The behavior of 5% mas. Ag supported on $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ has been investigated in the process of gas-phase catalytic oxidation of ethylene glycol to glyoxal.*

Введение

Химическая инертность к агрессивным средам, износостойкость, высокая теплопроводность, а также малый коэффициент линейного температурного расширения нитридокремниевой и карбидокремниевой керамики определяют различные области применения композиционного материала на их основе [1]. Благодаря имеющимся свойствам керамика из карбида и нитрида кремния применяется для получения абразивов и режущих изделий, конструкционных материалов, а также является перспективным носителем для металлических катализаторов окисления низших спиртов [2]. В представленной работе изучены структурные свойства и каталитическая активность нитридокремниевой и карбидокремниевой керамики, полученной методом фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота [3-6].

Экспериментальная часть

Нитрид-, карбидокремниевый композиционный материал ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$) получен в ходе фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота в ОСМ ТНЦ СО РАН [4]. Методом химического осаждения получен катализатор, содержащий 5 % мас. Ag, нанесенного на поверхность $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$. Катализатор тестирован в реакции парциального каталитического окисления этиленгликоля (ЭГ) в глиоксаль (ГО).

Результаты и обсуждение

Состав продукта, полученного в ходе фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота, приведен на рис. 1. По данным рентгенофазового анализа установлено отсутствие в продукте горения остаточного кремния, что говорит о высокой степени азотирования продукта.

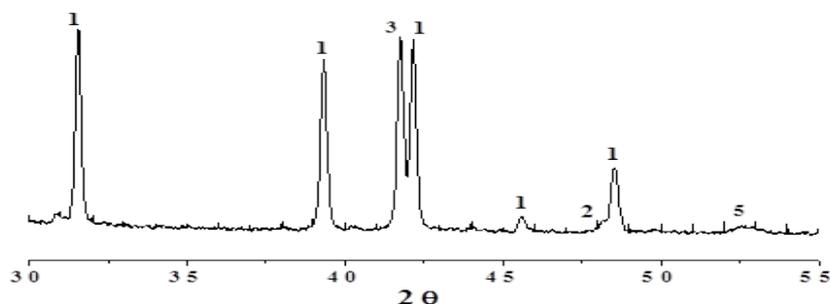


Рисунок 1 – Рентгенограмма продукта, полученного в ходе фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота: 1 – β - Si_3N_4 ; 2 – α - Si_3N_4 ; 3 – SiC ; 4 – Si ; 5 – α - Fe .

Результаты количественного анализа представлены в таблице 1. Преимущественно продукт горения состоит из нитрида кремния: бета-фаза β - Si_3N_4 составляет 74,1 % мас.; альфа-фаза α - Si_3N_4 – 3,9 % мас. Доля карбида кремния в составе продукта не превышает 22,0 % мас. Данные приведены без учета α - Fe , т.к. содержание этого компонента менее 1 % мас.

Таблица 1 – Результаты РФА продукта, полученного в ходе фильтрационного твердопламенного горения порошковой смеси кремний-шунгит в атмосфере азота

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 рис. 2 представлены изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии на растровом микроскопе JEOL JCM-6000, на которых отчетливо видна игольчато-пластинчатая структура. Удельная поверхность, измеренная методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, незначительна и не превышает $3 \text{ м}^2/\text{г}$. Системы с низкой удельной поверхностью могут применяться в процессах парциального каталитического окисления спиртов в альдегиды. Низкое значение удельной поверхности предотвратит полное окисление органических веществ за счет снижения времени контакта, а высокая теплопроводность носителя снимет локальные перегревы в ходе реакции.

Методом химического осаждения из раствора нитрата серебра с последующей прокалкой был получен образец, содержащий 5% мас. серебра, нанесенного на поверхность Si_3N_4 - SiC .

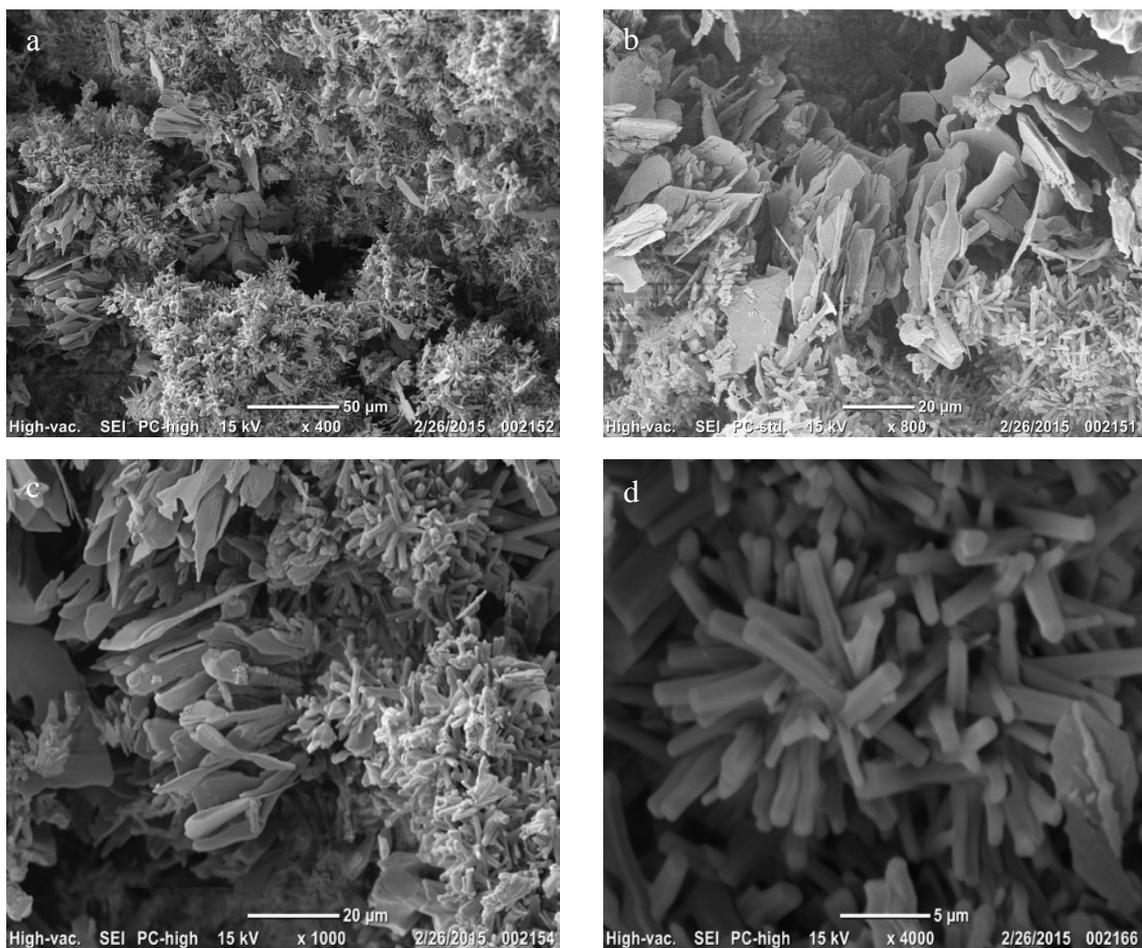


Рисунок 2 – Снимки образца оптимального состава полученные на СЭМ: а – увеличение x400; б – увеличение x800; в – увеличение x1000; д – увеличение x4000

Исследования каталитической активности $\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ системы проведены в модельной реакции газофазного окисления этиленгликоля в глиоксаль в Лаборатории каталитических исследований ТГУ. Система $\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ проявляет активность в условиях, при которых испытываются промышленные катализаторы. Продукты реакции анализировались на содержание ЭГ, глиоксаля (ГО) – целевого продукта, формальдегида (ФА) и гликолевого альдегида (ГА).

Таблица 2 – Результаты исследования параметров процесса в модельной реакции газофазного окисления этиленгликоля в глиоксаль

№ пробы	$T_{\text{гт}}/\text{h}$	Состав оксидата, % мас.			
		[ЭГ]	[ГО]	[ФА]	[ГА]
1	555/7	0	0,72	3,63	0
2	607/28	0	0,11	4,81	0
3	580/23	0	0,10	3,77	0
4	553/23	0,23	0,43	2,79	0
5	566/24	0,27	0,50	2,63	0,16
6	560/24	1,32	2,20	9,31	0,22
7	585/25	1,64	2,74	12,58	0,20
8	604/8	0,24	2,34	13,25	0

Процесс проведен в течение 20 часов непрерывно, параметры системы не изменились, что свидетельствует о высокой термической устойчивости каталитической системы. Полученные данные приведены в таблице 2:

Как видно из приведенных данных, в изученных условиях селективность преобразования ЭГ в ГО низкая (наибольший выход – 2,74 % мас.), это свидетельствует, что прямое использование системы Ag/Si₃N₄-SiC в процессе нецелесообразно. Однако наблюдения показали, что процесс легко управляемый в широком диапазоне температур, температура и высота «горячей точки» ($T_{гт}$ и h в табл. 2) стабильны, что является преимуществом системы (по сравнению с используемыми промышленными катализаторами) и может быть использовано в комплексе с промышленным катализатором для разогрева реакционной смеси перед основной реакцией. Стабильность работы системы Ag/Si₃N₄-SiC дает возможность предложить ее использование в качестве «зажигающего» слоя над слоем промышленного катализатора. В дальнейшем планируется провести дополнительные испытания как для оптимизации предложенной двухслойной каталитической системы, так и для подбора условий работы системы как индивидуального катализатора.

Выводы

Методом фильтрационного твердопламенного горения возможно получение композиционного материала Si₃N₄-SiC, с преимущественным содержанием β -Si₃N₄.

В качестве носителя металлического Ag катализатора в системе Ag/Si₃N₄-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. Матренин С.В. Техническая керамика: Учебное пособие / С.В. Матренин, А.И. Слосман // – Томск: Издательство ТПУ, 2004. – 75 с.
2. Properties and Applications of Silicon Carbide / R. Gerhardt. Ed. N.Y.: InTech, 2011.
3. 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.
4. Chukhlomina L.N., Vitushkina O.G., Vereshcagin V.I. Self-propagating high-temperature synthesis of silicon-nitride ceramic mix using ferro-silicon and ilmenite // Glass and ceramics/ - 2011. - № 67 (9-10). – p. 277-280.
5. Mukasyan A.S., Lin Ya-C., Rogachev A.S., Moskovskikh D.O. Direct Combustion Synthesis of Silicon Carbide Nanopowder from the Elements // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. - № 96 (1). – p. 111-117.
6. Московских Д.О., Мукасян А.С., Рогачев А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нанопорошков карбида кремния // Доклады академии наук. Физическая химия. – 2013. – Т. 449. – № 2. – с. 176-179