

УДК 666.3-121

**П. В. Андреев^{1*}, Л. С. Алексеева², П. Д. Дрожилкин², К. Е. Сметанина²,
К. О. Каразанов², М. С. Болдин², С. С. Балабанов¹**

¹ Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Десятых (РАН),
г. Нижний Новгород

² Нижегородский государственный университет, г. Нижний Новгород

*andreev@ihps.innov.ru

ПЛАКИРОВАНИЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫМ ГРАНАТОМ

Для плакирования наночастиц нитрида кремния были рассмотрены метод соосаждения, метод Печини (с добавлением лимонной кислоты) и осаждение в желатиновой матрице. Полученные порошки были исследованы методами рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии, определен качественный состав проб, изучено влияние метода синтеза на формирование фазы граната и характер покрытия.

Ключевые слова: керамика, нитрид кремния, иттрий-алюминиевый гранат, наночастица, ядро-оболочка

**P. V. Andreev, L. S. Alekseeva, P. D. Drozhilkin, K. E. Smetanina,
K. O. Karazanov, M. S. Boldin, S. S. Balabanov**

COATING OF SILICON NITRIDE WITH YTTRIUM-ALUMINUM GARNET

For the plating of silicon nitride nanoparticles, the Pechini method (with the addition of citric acid) and synthesis with a gelatin were proposed. The obtained powders were investigated by the methods of X-ray phase analysis and scanning electron microscopy, qualitative composition of samples was determined, the influence of the synthesis method on garnet phase formation and coating character was studied.

Key words: ceramics, silicon nitride, yttrium-aluminum garnet, nanoparticle, core-shell

Один из современных методов создания тугоплавких керамических нанокomпозитов на основе Si_3N_4 заключается в нанесении

© Андреев П. В., Алексеева Л. С., Дрожилкин П. Д., Сметанина К. Е., Каразанов К. О., Болдин М. С., Балабанов С. С., 2020

ультратонких покрытий легкоплавких оксидов на порошки нитрида кремния различной дисперсности и последующем их компактировании методом искрового плазменного спекания.

Разработка технологии плакирования нанопорошков ультратонкими (в пределе нанотолщинными) слоями оксидов требует оптимизации режимов осаждения, в том числе и решения проблемы предварительной де-агломерации Si_3N_4 .

Предварительные исследования показали, что в качестве первого рассматриваемого технологического процесса успешно может выступать метод осаждения [1, 2], в основе которого лежит технологическая операция осаждения из растворов $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ слоев иттрий-алюминиевого граната (YAG) на поверхность частиц нитрида кремния, находящихся при повышенной температуре во взвешенном состоянии в растворе нитратов. К полученной смеси при постоянном перемешивании по каплям добавляли водный раствор аммиака до $\text{pH} = 8$. Полученный гель высушивали при 80°C .

Исследуемые порошковые композиции также были получены методом Печини (с добавлением лимонной кислоты) и осаждением в желатиновой матрице.

Метод Печини состоял в том, что к смеси растворов исходных реагентов (тех же, что и в методе соосаждения) и Si_3N_4 добавляли раствор лимонной кислоты (ЛК) в таком количестве, чтобы соотношение ЛК к суммарному содержанию нитрат-ионов было 1 к 1. Полученную смесь высушивали при постоянном перемешивании до состояния густого геля.

В случае синтеза с желатином раствор исходных реагентов и Si_3N_4 нагревали до 80°C при постоянном перемешивании. К горячему раствору добавляли желатин (из расчета ~ 2 г на 1 г конечного продукта) и выдерживали при этой температуре 2 ч с непрерывным перемешиванием. Полученный раствор охлаждали до 4°C — до образования геля, который разрезали на кусочки размером 3–5 мм, заливали водным раствором аммиака и выдерживали в течение 24 ч при 4°C . После этого гель промывали холодной водой, затем этанолом и высушивали при 100°C в течение 8 ч.

Полученные в результате синтезов промежуточные продукты отжигали постадийно в течение 2–8 ч при температурах 300, 500, 800, 1000°C с диспергированием в агатовой ступке между стадиями.

Рентгенодифракционные эксперименты проводились на порошковом дифрактометре “Shimadzu XRD-7000” ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) в ди-

апазоне углов 2θ 10–80 °С шагом сканирования 0,04° и временем экспозиции 1 с. Рентгенодифракционные исследования проводились для всех образцов после отжига при 500 и 1000 °С.

Избранные участки дифрактограмм представлены на рис. Определено, что после первого этапа отжига фаза YAG не сформировалась. Также было показано, что используемый нитрид кремния является двухфазным ($\alpha + \beta$) порошком. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) нитрида кремния по методу Шеррера составил около 35 нм.

После второго этапа отжига на дифрактограмме были идентифицированы кристаллические фазы иттрий-алюминиевого граната. Размер ОКР этой фазы оценить не удалось ввиду малой ее концентрации. Также была обнаружена смешанная фаза Y_2SiAlO_5N .

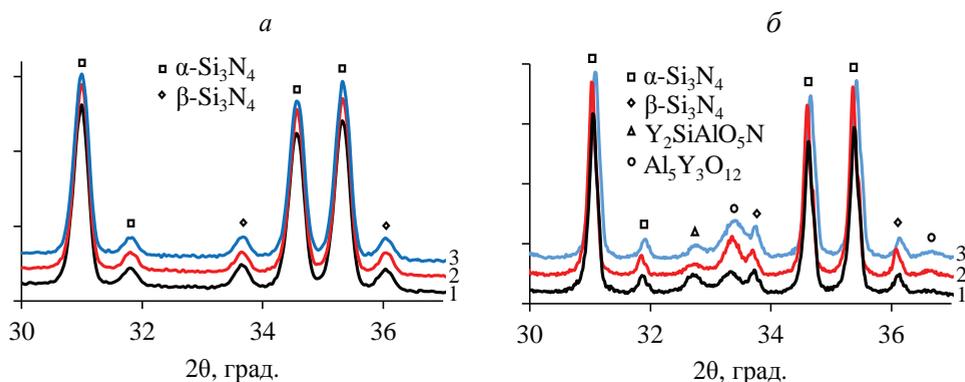


Рис. Дифрактограммы системы Si_3N_4 –YAG, синтезированной методом сосаждения (1), с ЛК (2), с желатином (3):

a — после первого этапа отжига (при 500 °С в течение 6 ч);
б — после второго этапа (при 1000 °С в течение 8 ч)

Исследования микроструктуры полученных образцов были выполнены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6490. По данным электронной микроскопии порошки представляют собой частицы нитрида кремния размером около 1 мкм, покрытые наноразмерным слоем YAG. Качественных отличий порошков, полученных различными методами, не выявлено.

Исследование выполнено по гранту при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19–33–60084.

Литература

1. Spark Plasma Sintering of fine-grained ceramic-metal composites based on garnet-structure oxide $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ for inert matrix fuel / L. S. Golovkina [et al.] // Mater. Chem. Phys. 2018. № 214. P. 516–526.
2. Spark Plasma Sintering of fine-grained ceramic-metal composites YAG: Nd- (W, Mo) based on garnet-structure oxide $Y_{2.5}Nd_{0.5}Al_5O_{12}$ for inert matrix fuel / L. S. Golovkina [et al.] // J. Nucl. Mater. 2018. № 511. P. 109–121.