

УДК 622.764.22

**ИССЛЕДОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ
КЕРАМОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ
ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ КРЕМНИЯ.**

КАСМАМЫТОВ Н.К.¹, ДЖУНУШАЛИЕВА Т.Ш.,² РАСУЛБАЕВ М.Р.²,
ЛАСАНХУ К.А.².

1-Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР

2-Кыргызский государственный технический университет им.И.Раззакова

izvestiya@ktu.aknet.kg

**THE RESEARCH OF THE LAW-TEMPERATURE THERMAL
CAPACITY OF THE CERAMOCOMPOSITION MATERIAL ON THE
BASE OF THE WASTES OF THE SILICON**

Kasmamytov N.K., Dzhunushalieva T.SH., Rasulbaev M.R., Lasanhu K.A.

The Institute of the physico-technical problems and material authority

В настоящее время среди керамических материалов выделился новый класс керамокомпозиционных материалов на основе нитрида и карбида кремния – материал будущего, который по-новому позволит перестроить многие технологические процессы не только полупроводниковой, золотодобывающей, стекольной промышленностях, но и в других отраслях техники и производства. Нитридокремниевые керамокомпозиционные материалы нашли широкое применение в огнеупорной промышленности, чёрной и цветной металлургии, двигателестроении, ракетостроении, радио- и микроэлектронике и других областях техники и производства [1,2].

Керамокомпозиционные материалы (ККМ) на основе нитрида кремния обладают высокой прочностью, твёрдостью и термостойкостью, высокой окалинотойкостью и инертностью во многих агрессивных средах, низким коэффициентом теплового расширения, хорошей устойчивостью к тепловому удару, высокотемпературной устойчивостью к расплавам металлов и коррозионному окислению, низким удельным весом. Разнообразие свойств

определяет широкий диапазон применения нитрида кремния [1-3]. Несмотря на широкий фронт исследовательских и опытно-конструкторских разработок, проводимых в последние годы в наиболее технически развитых странах, применение ККМ во многих областях ещё не вышло за пределы производственных экспериментов. Последнее связано с высокой энергоёмкостью керамокомпозиционных изделий, обусловленное сложной многоступенчатой технологией получения, поэтому эти материалы в настоящее время являются дорогими и не всегда доступными. Поиск новых способов производства дешёвых керамических материалов, новых составов, позволяющих существенно снизить ее себестоимость, является актуальной задачей.

В Институте физико-технических проблем и материаловедения НАН КР разработана технология получения керамокомпозиционного материала на основе дешёвых шламовых отходов кремния методом шликерного литья и последующего реакционного спекания [1,3]. Предварительные технико-экономические оценки себестоимости ККМ на основе шламовых отходов кремния, полученные по разработанной технологии [1,3] дешевле в 2,5-3,5 раза по сравнению с ККМ, полученными традиционно-классическими способами.

В настоящей работе представляло интерес исследовать низкотемпературную теплоемкость (в интервале температур от 80 до 300 К) керамокомпозиционных материалов, полученных на основе шламовых отходов кремниевого производства Кыргызского химико-металлургического завода «Астра».

Для исследования низкотемпературной теплоёмкости были синтезированы опытные образцы ККМ путём реакционного спекания шламовых отходов кремния с заданным ростом температуры спекания от 950°С до 1320°С в газовой среде азота.

Структура синтезированных образцов ККМ состояла из следующих основных соединений: β -Si₃N₄ и β' - Si₃(C_xN_y)₄, представляющие собой

самоармированные нитевидные кристаллы, которые в совокупности составляют 90÷92% по массе. Размеры β -Si₃N₄ и β' - Si₃(C_xN_y)₄ нитевидных кристаллов по длине составляют от 1 до 15 мкм по диаметру от 50 до 500 нм. Помимо этих соединений в структуре ККМ имеются несвязанные с основной структурной матрицей соединения в виде карбидных и оксидных включений SiC и Si₂N₂O -5÷6%, Al₂O₃ – 2÷3% и другие примесные включения в виде сложных оксидных тугоплавких соединений менее ~1% [4].

Низкотемпературную теплоёмкость опытных образцов ККМ измеряли на УУНТ (Установка универсальная низкотемпературная). Измерения и расчёт теплоёмкости, а также оценку термодинамических величин энтальпию, энтропию и энергию Гиббса рассчитали по известной методике, детально описанной в работе [5,7].

В таблице 1 приведены экспериментальные значения теплоёмкости ККМ в зависимости от температуры. Для сравнительного анализа в таблице №2 представлены значения теплоёмкости с температурным шагом T=20, К для чистого кремния, нитрида кремния и опытного ККМ. Для наглядности по данным таблицы 2 были построены графические зависимости теплоёмкости от температуры монокристаллического кремния, нитрида кремния и опытных ККМ, которые показаны на рис.1.

Таблица №1

Значения теплоёмкости керамокомпозиционного материала на основе β и β' нитрида кремния в зависимости от температуры.

Тср, К	Ср, Дж/г·К	Тср, К	Ср, Дж/г·К	Тср, К	Ср, Дж/г·К
80	0,102951	155	0,316914	230	0,580704
85	0,10918	160	0,31816	235	0,599389
90	0,118852	165	0,336478	240	0,61932
95	0,126472	170	0,352086	245	0,641302
100	0,140248	175	0,368573	250	0,661672
105	0,153218	180	0,386159	255	0,682922
110	0,165968	185	0,408288	260	0,702487
115	0,177325	190	0,425727	265	0,726887

120	0,192127	195	0,442214	270	0,746671
125	0,205976	200	0,461046	275	0,767921
130	0,222023	205	0,479951	280	0,791369
135	0,236092	210	0,498636	285	0,811959
140	0,252432	215	0,519666	290	0,833649
145	0,269652	220	0,540036	295	0,854532
150	0,285772	225	0,558721	298,15	0,865157
				300	0,87798

Таблица №2

**Зависимости теплоёмкости от температуры для Si , Si₃N₄ и
реакционно-спечённого ККМ.**

T, К	C_p , Дж/Г·К; Si	C_p , Дж/Г·К; Si₃N₄	C_p , Дж/Г·К; ККМ
50	0,455	0,390	-
60	0,485	0,430	-
80	0,530	0,460	0,103
100	0,585	0,500	0,140
120	0,620	0,525	0,192
140	0,665	0,545	0,252
160	0,685	0,565	0,318
180	0,710	0,585	0,386
200	0,740	0,595	0,461
220	0,755	0,615	0,540
240	0,788	0,627	0,619
260	0,795	0,640	0,702
280	0,845	0,650	0,791
300	0,830	0,665	0,878

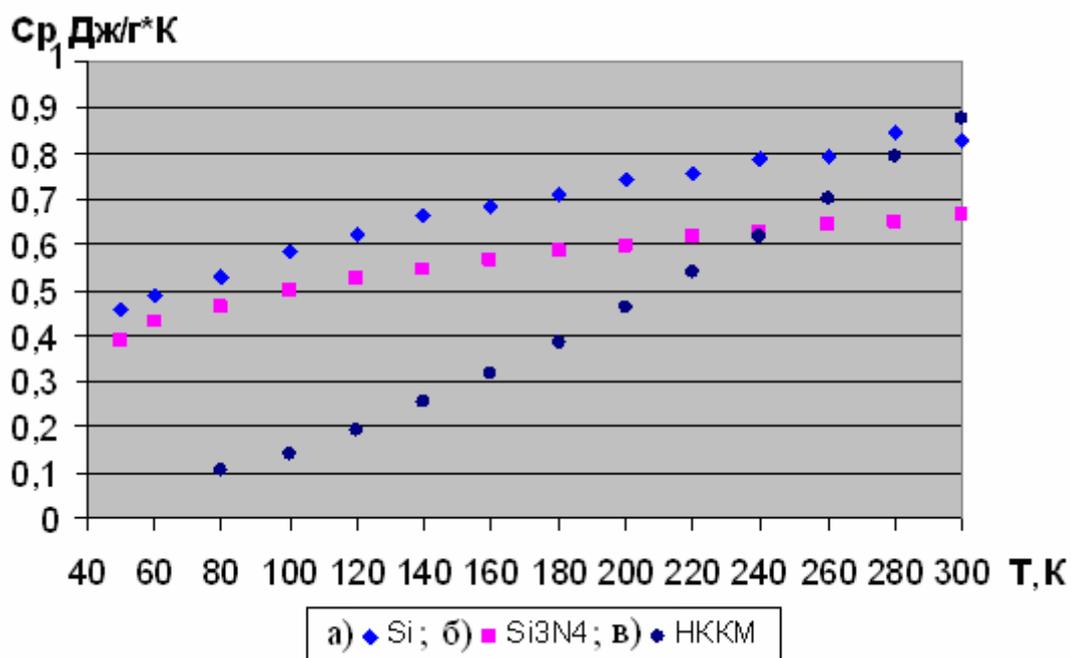


Рис. 1. Кривые зависимости теплоемкости от температуры: а- кремний Si (99,9999 %) [1,3], б- чистый нитрид кремния Si_3N_4 [1,3], в- ККМ из шламовых отходов КХМЗ “Астра”.

Видно, что кривая теплоёмкости ККМ в интервале температур от $T=80$ К до $T=240$ К лежит ниже по сравнению с кривыми теплоёмкости монокристаллического кремния и нитрида кремния. Например, при $T=80$ К значения теплоёмкости ККМ равна $C_p=0,1$ Дж/г·К, а для чистого нитрида кремния $C_p=0,46$ Дж/г·К. Соответственно, при температуре $T=160$ К для ККМ $C_p=0,685$ Дж/г·К, а для Si_3N_4 – $C_p=0,565$ Дж/г·К, при температуре $T=240$ К для ККМ и Si_3N_4 значения теплоёмкости принимают приблизительно одинаковое значение. При дальнейшем повышении температуры наблюдается инверсия в характере хода кривых теплоёмкости ККМ и Si_3N_4 . Очевидно, это следует связывать с несовершенством структуры нитевидных кристаллов нитрида кремния- $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и наличием нестехиометрического карбонитрида кремния- $\beta'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ в структуре ККМ, а также наличием оксидных примесных фаз. Из графика (рис.1в) кривой теплоёмкости ККМ видно, что теплоёмкость монотонно возрастает с ростом температуры. Это свидетельствует о «коллективности»

колебательных процессов атомов, протекающих в пространственной кристаллической матрице ККМ.

В таблице 3 приведены расчетные значения термодинамических функций, а именно: энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для керамокомпозиционного материала, полученные методом реакционного спекания шламовых отходов кремния в газовой среде азота. Эти расчётные функции представляют большой интерес для оценки температурной стойкости и разложения исследуемых ККМ.

Таким образом, на данные проведённых исследований по низкотемпературной теплоёмкости реакционно-спеченных ККМ на основе шламовых отходов кремния указывают ни возможность их использования не только в качестве высокотемпературостойких материалов, но и эксплуатации при низкотемпературных условиях.

Таблица №3

Энтальпия, энтропия и энергия Гиббса, рассчитанные по экспериментальным значениям теплоёмкости ККМ

Тср К	Ср Дж/г*К	Ср Дж/моль*К	ΔH Дж/г	ΔH Дж/моль	ΔS Дж/г*К	ΔS Дж/моль*К	ΔG Дж/г	ΔG Дж/моль	Масса Si3N4
80	0,103	13	0,515	65,002	0,00129	0,1625	0,4118	52,0013	126,277
85	0,1092	13,787	0,546	68,934	0,00128	0,1622	0,4367	55,1473	126,277
90	0,1189	15,008	0,594	75,041	0,00132	0,1668	0,4754	60,0329	126,277
95	0,1265	15,971	0,632	79,853	0,00133	0,1681	0,5059	63,8821	126,277
100	0,1402	17,71	0,701	88,55	0,0014	0,1771	0,561	70,8402	126,277
105	0,1532	19,348	0,766	96,739	0,00146	0,1843	0,6129	77,3913	126,277
110	0,166	20,958	0,83	104,79	0,00151	0,1905	0,6639	83,8313	126,277
115	0,1773	22,392	0,887	111,96	0,00154	0,1947	0,7093	89,5681	126,277
120	0,1921	24,261	0,961	121,31	0,0016	0,2022	0,7685	97,0445	126,277
125	0,206	26,01	1,03	130,05	0,00165	0,2081	0,8239	104,04	126,277
130	0,222	28,036	1,11	140,18	0,00171	0,2157	0,8881	112,145	126,277
135	0,2361	29,813	1,18	149,06	0,00175	0,2208	0,9444	119,251	126,277
140	0,2524	31,876	1,262	159,38	0,0018	0,2277	1,0097	127,505	126,277
145	0,2697	34,051	1,348	170,25	0,00186	0,2348	1,0786	136,203	126,277
150	0,2858	36,086	1,429	180,43	0,00191	0,2406	1,1431	144,345	126,277
155	0,3169	40,019	1,585	200,09	0,00204	0,2582	1,2677	160,075	126,277
160	0,3182	40,176	1,591	200,88	0,00199	0,2511	1,2726	160,704	126,277
165	0,3365	42,489	1,682	212,45	0,00204	0,2575	1,3459	169,957	126,277
170	0,3521	44,46	1,76	222,3	0,00207	0,2615	1,4083	177,841	126,277
175	0,3686	46,542	1,843	232,71	0,00211	0,266	1,4743	186,168	126,277
180	0,3862	48,763	1,931	243,81	0,00215	0,2709	1,5446	195,051	126,277
185	0,4083	51,557	2,041	257,79	0,00221	0,2787	1,6332	206,229	126,277
190	0,4257	53,759	2,129	268,8	0,00224	0,2829	1,7029	215,038	126,277

195	0,4422	55,841	2,211	279,21	0,00227	0,2864	1,7689	223,365	126,277
200	0,461	58,219	2,305	291,1	0,00231	0,2911	1,8442	232,877	126,277
205	0,48	60,607	2,4	303,03	0,00234	0,2956	1,9198	242,426	126,277
210	0,4986	62,966	2,493	314,83	0,00237	0,2998	1,9945	251,864	126,277
215	0,5197	65,622	2,598	328,11	0,00242	0,3052	2,0787	262,486	126,277
220	0,54	68,194	2,7	340,97	0,00245	0,31	2,1601	272,776	126,277
225	0,5587	70,553	2,794	352,77	0,00248	0,3136	2,2349	282,214	126,277
230	0,5807	73,329	2,904	366,65	0,00252	0,3188	2,3228	293,317	126,277
235	0,5994	75,689	2,997	378,44	0,00255	0,3221	2,3976	302,755	126,277
240	0,6193	78,206	3,097	391,03	0,00258	0,3259	2,4773	312,822	126,277
245	0,6413	80,981	3,207	404,91	0,00262	0,3305	2,5652	323,926	126,277
250	0,6617	83,554	3,308	417,77	0,00265	0,3342	2,6467	334,215	126,277
255	0,6829	86,237	3,415	431,19	0,00268	0,3382	2,7317	344,948	126,277
260	0,7025	88,708	3,512	443,54	0,0027	0,3412	2,8099	354,83	126,277
265	0,7269	91,789	3,634	458,94	0,00274	0,3464	2,9075	367,155	126,277
270	0,7467	94,287	3,733	471,44	0,00277	0,3492	2,9867	377,148	126,277
275	0,7679	96,97	3,84	484,85	0,00279	0,3526	3,0717	387,882	126,277
280	0,7914	99,931	3,957	499,66	0,00283	0,3569	3,1655	399,726	126,277
285	0,812	102,53	4,06	512,66	0,00285	0,3598	3,2478	410,126	126,277
290	0,8336	105,27	4,168	526,35	0,00287	0,363	3,3346	421,081	126,277
295	0,8545	107,91	4,273	539,54	0,0029	0,3658	3,4181	431,63	126,277
298,15	0,8652	109,25	4,326	546,25	0,0029	0,3664	3,4606	436,996	126,277
300	0,878	110,87	4,39	554,34	0,00293	0,3696	3,5119	443,473	126,277

Литература

1. Моделирование и технология получения керамики на основе кремния. – Кыргызский – Российский Славянский университет. – Институт прикладной физики Российской Академии наук. / Под редакцией: В.М.Лелёвкина, О.Н.Каныгиной, В.П.Макарова.// Бишкек, 2008. – 286 с.
2. Касмамытов Н.К. Технология получения наноструктурированных керамокомпозиционных материалов. // Сб. тр. Международной научно-практической конференции «Перспективы развития научно-инновационной деятельности». – Бишкек. – 2009. – 12 – 26 с.
3. Андриевский Р.А. /Нитрид кремния и материалы на его основе // М.: Металлургия. – 1984. – 269 с.
4. Касмамытов Н.К. / Структурообразование наноструктурированных керамокомпозиционных материалов.// Сб. тр. Международной научно-практической конференции «Перспективы развития научно-инновационной деятельности». – Бишкек. – 2009. – 26-29 с.

5. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (ASTRA-4/pc). – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. – 50 с.
6. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. – М.: Наука, 1979. – Т. 2. – Кн. 1. – 257 с.
7. Усенбаева К.У. «Исследование структуры и свойств новых конструкционных материалов на основе углерода» под редакцией к.х.н., доцента. 1977 г