

О СИНТЕЗЕ, СТРУКТУРЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КАРБОНИТРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ШЛАМОВЫХ ОТХОДОВ КРЕМНИЯ

К.А. Ласанху, Н.К. Касмамытов

Изучены особенности получения керамических материалов на основе нитрида и карбонитрида кремния. Представлены результаты исследования формирования структуры и влияние кислот и щелочей на химическую устойчивость этих материалов.

Ключевые слова: реакционное спекание; нитрид и карбонитрид кремния; структура; химические свойства.

В полупроводниковой промышленности в процессе получения кремниевых пластин для гелиоэнергетики образуются многотонные шламовые отходы кремния. Из-за высокой химической чистоты исходного монокремния и большого количества образующихся шламовых отходов кремния, последние становятся привлекательными в качестве источника сырья для использования их в производстве нитридкремниевой керамики методом шликерного литья и последующего реакционного спекания [1]. Этот метод является ресурсосберегающим, экологически чистым и относительно недорогим, он позволяет получать керамические и керамокомпозиционные изделия на основе нитрида и карбонитрида кремния с требуемыми физико-химическими свойствами.

В работах [2, 3] описано получение нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов (НУКМ) на основе нитрида и карбонитрида кремния методом шликерного литья и последующего реакционного спекания в газовой среде азота.

Цель данной работы – получение НУКМ из ультрадисперсных шламовых порошков полупроводникового кремния по разработанной технологии [2, 3], изучение структуры и физико-химических свойств реакционно-спеченных опытных образцов.

Технология получения реакционно-спеченных НУКМ

1. Измельчение исходного шламового кремния в шаровой мельнице.
2. Приготовление термопластичного шликера.

3. Горячее формование шликера в прессформы.
4. Выпарка из шликерных изделий термопластичной связки.
5. Реакционное спекание отформованных изделий.

Структура керамокомпозиционного материала. Были получены две партии образцов НУКМ. Исследования структуры первой партии образцов показало, что они состоят из двух основных фаз: β - Si_3N_4 и β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$. Эти изоморфные фазы имеют гексагональную структуру, но различаются параметрами кристаллической решетки. У β - Si_3N_4 фазы параметров элементарной ячейки больше на $\Delta a \approx 0,04 \text{ \AA}$ и $\Delta c \approx 0,003 \text{ \AA}$, чем у β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ [4–6]. Это обусловлено тем, что в процессе реакционного спекания происходит замещение атомов азота атомами углерода с образованием нестехиометрического соединения карбонитрида кремния β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ с переменным составом.

Рентгенофазовый анализ второй партии образцов НУКМ показал, что они в основном состоят из полиморфных фаз в виде нитевидных кристаллов α - Si_3N_4 и α' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$.

Следует отметить, что в обеих партиях спеченных образцов наряду с основными фазами присутствуют включения в виде SiC , Al_2O_3 и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в количестве 1,5 %.

Физико-химическая устойчивость нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов. В таблицах 1 и 2 представлены экспериментальные данные химической

Таблица 1 – Химическая устойчивость керамокомпозиционного материала на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ при $T=298,15\text{ K}$

Концентрированный реагент	Начальная масса m_1 , г	Конечная масса m_2 , г	Стойкость в течение t , ч	$(m_2 - m_1)/t$, г/ч
HNO_3	1,585	1,715	1161	$1,39 \cdot 10^{-4}$
H_2SO_4	1,640	1,755	1161	$1,44 \cdot 10^{-4}$
H_3PO_4	1,365	1,335	1286	$1,05 \cdot 10^{-4}$
KOH	1,430	1,565	750	$3,05 \cdot 10^{-4}$
NaOH	1,830	1,975	625	$3,90 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2 – Химическая устойчивость керамокомпозиционных материалов на основе $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ при $298,15\text{ K}$

Концентрированный реагент	Начальная масса m_1 , г	Конечная масса m_2 , г	Стойкость в течение t , ч	$(m_2 - m_1)/t$, г/ч
HNO_3	1,103	1,190	161	$5,48 \cdot 10^{-4}$
H_2SO_4	1,871	2,076	161	$9,3 \cdot 10^{-4}$
H_3PO_4	1,001	0,980	210	$3,81 \cdot 10^{-4}$
KOH	1,423	1,505	136	$8,37 \cdot 10^{-4}$
NaOH	1,660	1,790	136	$9,76 \cdot 10^{-4}$

устойчивости первой и второй партий опытных реакционно-спеченных образцов НУКМ. Исследования показали, что физико-химическая устойчивость в концентрированных кислотах первой партии образцов в среднем в 6 раз выше по сравнению с реакционно-спеченными образцами второй партии. Например, химическая устойчивость реакционно-спеченных опытных образцов первой партии (таблица 1) в концентрированной азотной и серной кислоте в 7,2 раза выше, чем у реакционно-спеченных опытных образцов второй партии (таблица 2). Сравнивая изменение массы опытных образцов первой и второй партий НУКМ после воздействия концентрированной азотной кислотой видно, что масса у реакционно-спеченного опытного образца первой партии изменилась на $1,39 \cdot 10^{-4}$ гр/час, а у второй партии образцов – на $5,48 \cdot 10^{-4}$ г/час. Можно отметить, что стойкость образцов НУКМ, состоящих из $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ почти в 4 раза выше по стойкости реакционно-спеченных образцов, состоящих из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$. Стойкость образцов первой партии ($1,44 \cdot 10^{-4}$ г/час) в концентрированной серной кислоте почти в 7 раз выше, чем образцов второй партии ($9,3 \cdot 10^{-4}$ г/час).

В концентрированной фосфорной кислоте химическая устойчивость первой партии образцов НУКМ составляла 1286 ч, что почти в 6,1 раза выше, чем у реакционно-спеченных образцов второй партии – 210 часов.

В концентрированных щелочах химическая устойчивость реакционно-спеченных опытных об-

разцов НУКМ (партия I) составила 750 ч в KOH и 625 ч в NaOH, а у реакционно-спеченных опытных образцов (партия II) в обеих щелочах – 136 часов. Таким образом установлено, что химическая устойчивость первой партии в 4,5 раза выше в KOH и 5,5 раза в NaOH по сравнению с образцами второй партии. Значения высокой химической устойчивости первой партии образцов НУКМ подтверждается результатами исследования изменения массы в щелочах. Например, для первой партии образцов после воздействия щелочей KOH и NaOH соответственно составляло $3,05 \cdot 10^{-4}$ и $3,90 \cdot 10^{-4}$ г/час. Для образцов второй партии изменение массы в этих же щелочах составляло $8,37 \cdot 10^{-4}$ и $9,76 \cdot 10^{-4}$ г/час.

Результаты исследований показали, что реакционно-спеченные опытные образцы НУКМ обеих партий существенно различаются по химической устойчивости. Высокие значения химической устойчивости реакционно-спеченных опытных образцов первой партии НУКМ можно объяснить более прочными ковалентными связями в высокотемпературных модификациях $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$.

Известно, что мерой ковалентной связи могут служить параметры кристаллической решетки различающихся фаз в реакционно-спеченных опытных образцах НУКМ. Например, в β и β' -фазах нитрида и карбонитрида кремния (партия I) параметры кристаллической решетки “а” и “с” меньше на $\Delta a \approx 0,15 \text{ \AA}$ и $\Delta c \approx 2,71 \text{ \AA}$, чем у реакционно-спеченных опытных образцов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ (партия II).

Выводы. Реакционно-спеченные образцы НУКМ первой партии, полученные методом реакционного спекания, обладали высокими коррозионно-стойкими свойствами в концентрированных кислотах и щелочах. Это обусловлено наличием в структуре НУКМ нано- и ультрадисперсных кристаллов высокотемпературных модификаций нитрида и карбонитрида кремния, т.е. β - Si_3N_4 и β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$.

Химическая устойчивость реакционно-спеченных НУКМ позволяет рекомендовать их для применения в качестве изделий, работающих в концентрированных кислотах, таких как серная, азотная, фосфорная и концентрированных щелочах – гидроксид натрия и калия при $T=298,15\text{K}$ и при более высоких температурах.

Литература

1. *Касмамытов Н.К.* Утилизация отходов кремниевого производства: технология, керамика, структура, свойства, применение. Бишкек: Белек-принт, 2010. 236 с.
2. *Касмамытов Н.К., Макаров В.П., Курбанов К.Р.* Способ изготовления керамокомпозиционных изделий из отходов кремния / Кыргызпатент KG 1203 C1 (C04B 35/58). Бишкек, 2009. 4 с.
3. *Касмамытов Н.К.* Технология синтеза нано-ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов: сб. тр. Открытой школы конференции стран СНГ “Ультрамелкозернистые и наноструктурированные материалы”. Уфа, 11–15 октября 2010 г. Уфа, 2010. С. 45.
4. *Касмамытов Н.К., Мураталиева В.Ж.* Рентгеноструктурные исследования реакционно-спеченных керамокомпозиционных материалов // Известия Кыргыз. госуд. технич. ун-та. 2009. № 17. С. 271–275.
5. *Касмамытов Н.К.* Структурообразование керамокомпозиционного материала на основе нитрида кремния. Бишкек: Изд-во КРСУ, 2011. 90 с.
6. *Андриевский Р.А.* Нитрид кремний – синтез и свойства // Успехи химии. 1995 (64). № 4. С. 311–329.