

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫХ КЕРАМОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

КАСМАМЫТОВ Н.К., * МУРАТАЛИЕВА В.Ж.**.

Институт физико-технических проблем материаловедения НАН КР,*

*КГТУ им. И. Разакова***

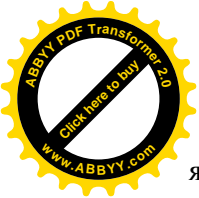
izvestiya@ktu.aknet.kg

Представлены результаты рентгеноструктурных исследований керамокомпозиционных материалов на основе шламовых отходов кремния, полученных методом реакционного спекания в среде азота. Установлено, что характер изменения нагрева при реакционном спекании существенно влияет на формирование структуры и фазовые составляющие керамокомпозиционного материала.

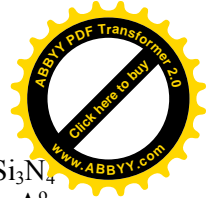
Керамокомпозиционные материалы (ККМ) обладают уникальными физико-механическими и эксплуатационными свойствами в агрессивных средах. В настоящее время ККМ становятся объектами пристального внимания специалистов разных отраслей науки, техники и производства. ККМ представляют собой керамические материалы на основе нитрида кремния – Si_3N_4 , которые в составе дополнительно могут иметь соединения тройной системы Si-C-N типа $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ – карбонитрид кремния либо $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – оксинитрид кремния, а также двойные системы типа монокарбида SiC.

Проведены рентгеноструктурные исследования ККМ, полученные из шламовых отходов кремния [1,2] методом реакционного спекания в среде азота. Методом шликерного формования и реакционного спекания были получены образцы в виде штапиков размерами 5x5x45 мм при двух различных режимах реакционного спекания. Образцы ККМ под №№1,2,3,4 были получены при температуре реакционного спекания $T=1320^\circ\text{C}$ и давлениях азота в камере реактора вакуумной печи $P=1,26 \cdot 10^5 \div 1,77 \cdot 10^5$ Па (в дальнейшем режим - I), а образцы ККМ №№5,6,7,8 были получены при температуре $T=1220^\circ\text{C}$ и давлениях $P=1,26 \cdot 10^5 \div 1,77 \cdot 10^5$ Па (в дальнейшем режим - II). Принципиальное отличие обоих режимов (I и II) реакционного спекания заключается в следующем. При режиме-I опытные образцы спекались путём ступенчатого нагрева с определёнными выдержками на заданных температурах реакционного спекания, начиная со 100°C и заканчивая при 1320°C . Для второго режима-II реакционного спекания проводилось медленное повышение температуры реакционного спекания монотонно без заданных ступенчатых выдержек до температуры $T=1220^\circ\text{C}$. В процессе реакционного спекания ККМ формируется его окончательный фазовый состав и структура, которые определяют физико-механические и эксплуатационные свойства материала. В связи с этим представляло интерес изучить влияние двух режимов реакционного спекания I и II на формирование структуры ККМ, полученных из ультрадисперсных шламовых отходов кремния.

Фазовый анализ реакционно-спечённых ККМ полученных по режиму-I показал, что в структуре образцов №№1-4 содержатся две основные фазы β - Si_3N_4 и SiC. Образование монокарбида кремния SiC в структуре ККМ обусловлено наличием в исходных шламовых отходах кремния углерода в виде кристаллов алмаза (2% масс.). Известно, что при температурах выше $T=1000^\circ\text{C}$ кристаллы алмаза превращаются в гексагональную структурную модификацию углерода. В процессе реакционного спекания атомы углерода диффундируют в кристаллическую решётку кремния, и химически взаимодействуют, образуя монокарбид кремния SiC. Наряду с этим в процессе реакционного спекания (кремния с азотом) часть атомов углерода в результате диффузии в кристаллический кремний образуют нестехиометрический карбонитрид кремния β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ путем замещения части атомов азота атомами углерода в кристаллах β - Si_3N_4 . На рис.1 и рис.2 соответственно, представлены рентгенографические дифрактограммы опытных образцов ККМ, спечённых при режиме-I и II. Анализ дифрактограмм, показывает, что все дифракционные линии от β - Si_3N_4 имеют заметное уширение. Этот факт объясняется искажением пространственной решётки β - Si_3N_4 за счёт замещения части атомов азота атомами углерода с образованием нестехиометрической карбонитридной фазы β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$. Значения параметров кристаллических решёток обеих фаз α , β - нитрида кремния и β' - карбонитрида кремния представлены в табл.№1. Для сравнения также приведены литературные данные о параметрах элементарных ячеек α – и β – Si_3N_4 нитрида кремния. Видно, что параметр – «a» гексагональной



ячейки кристаллической решетки β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ фазы меньше параметра-« a » ячейки β -фазы Si_3N_4
на $\Delta a = 0,04$ Å.



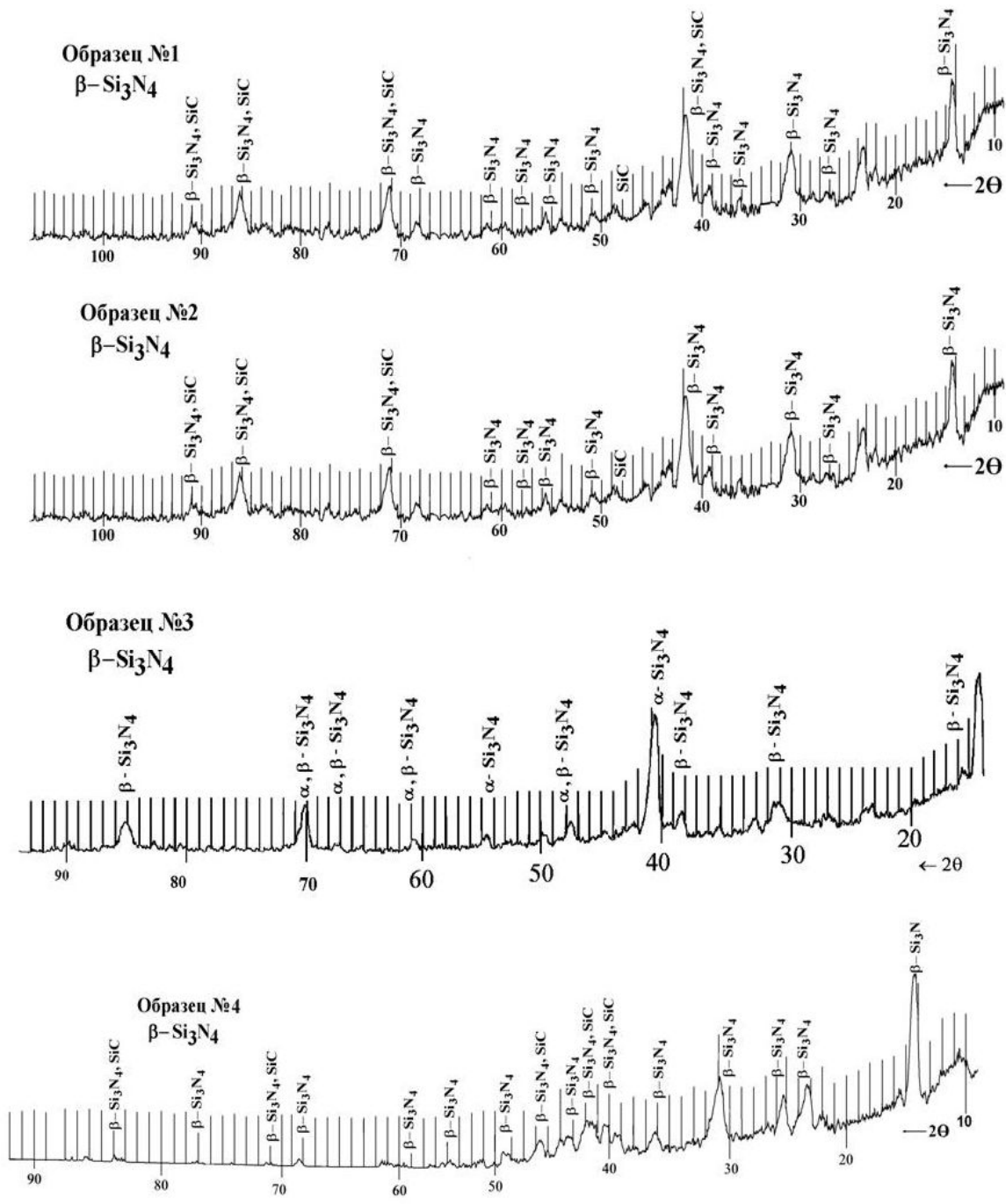


Рис. 1. Дифрактограммы реакционно-спечённых ККМ по режиму I.

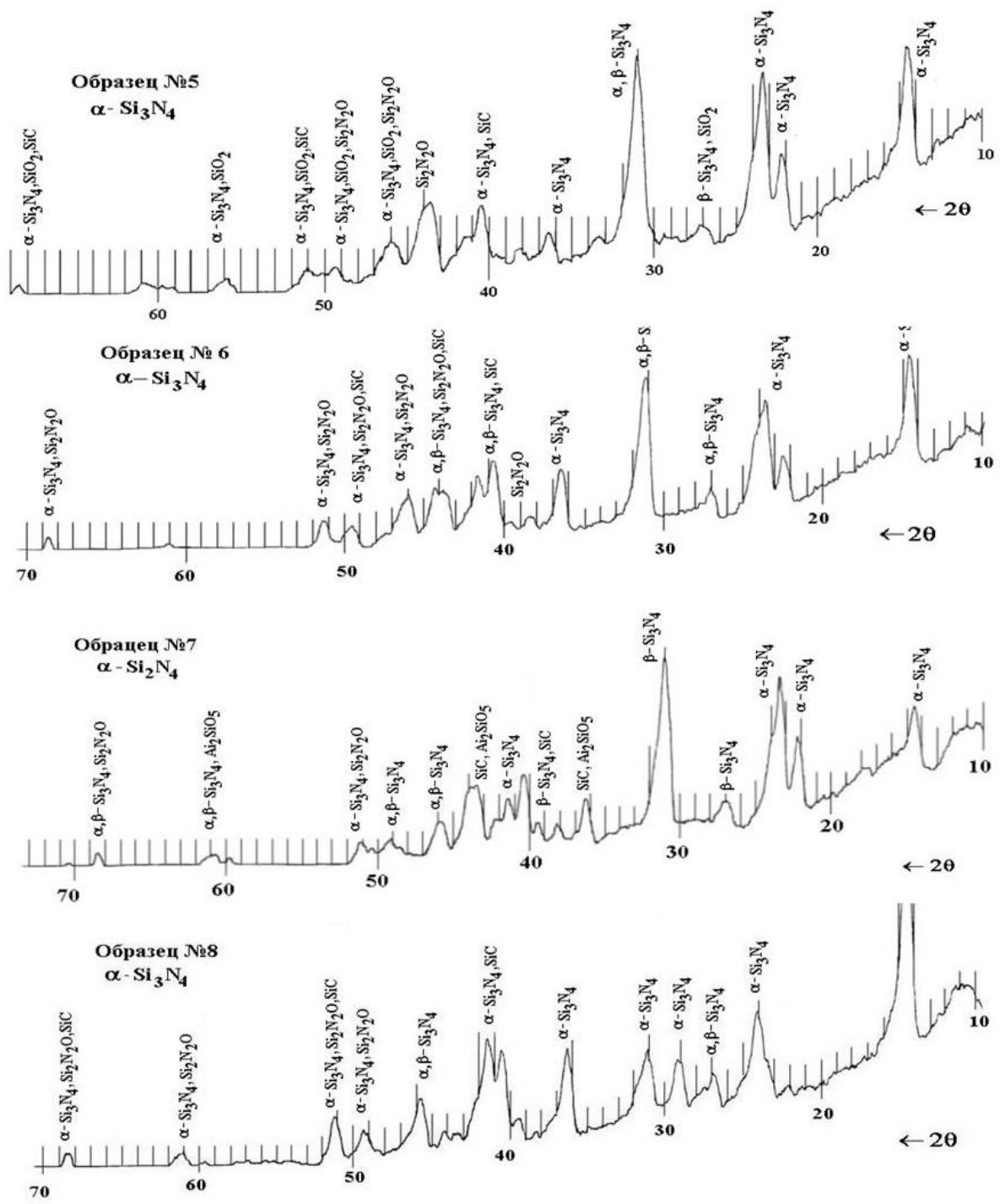


Рис. 2. Дифрактограммы реакционно-спечённых ККМ по режиму П.



Фазовый анализ ККМ опытных образцов №№5-7, полученных по режиму –II показал наличие в структуре следующие основные фазы: α и β - Si_3N_4 , SiC и оксинитрид кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Кроме этих основных фаз в ККМ, спечённых по режиму II ($T=1220^\circ\text{C}$) дополнительно наблюдаются примесные фазы, например в ККМ под №5 наблюдаются линии SiO_2 , а в образце ККМ под №7 – Al_2SiO_5 (силлиманит). В опытных образцах под № 6и7 обнаруживаются линии NiO (см. рис.2). Следует отметить, что наиболее интенсивные линии на дифрактограммах в опытных образцах ККМ под №№5-8 принадлежат α - Si_3N_4 , которые составляют 80-85%(масс.). Сравнительный анализ параметра- a гексагональной кристаллической ячейки β - Si_3N_4 , β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ ККМ, полученных из шламовых отходов кремния больше на величину $\Delta a=0,01 - 0,02\text{Å}$ по сравнению с параметром « a » чистого β -нитрида кремния (литературными данными). Это отличие в параметрах кристаллических решеток β - Si_3N_4 и β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ ККМ по сравнению с параметрами кристаллической решетки чистого β - Si_3N_4 нитрида кремния может быть объяснено наличием примесных элементов, в частности углерода и других дефектов в кристаллической структуре β - Si_3N_4 и β' - $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$. Видно, что у опытных образцов №5,6,7 и 8 значения параметров « a » и « c » гексагональной кристаллической решётки α – Si_3N_4 колеблются соответственно на величину $\Delta a \approx 0,1-0,2 \text{Å}$, $\Delta c \approx 0,1-0,2 \text{Å}$ (округлены до десятых после запятой). Результаты рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов указывают на то, что при технологическом режиме реакционного спекания – II ($T=1220^\circ\text{C}$), во-первых, не происходит полного восстановления оксидных фаз SiO_2 и др., во-вторых, не происходит полного рафинирования ККМ на примесные элементы. Это обусловлено тем, что при режиме-II отсутствуют ступенчатые выдержки при заданных температурах, а также конечная температура реакционного спекания на 100°C ниже по сравнению с режимом-I. Эти две отличительные особенности в режимах реакционного спекания существенно влияют на формирование структуры и фазовый состав ККМ.

Параметры кристаллических ячеек нитрида кремния, полученных при различных режимах реакционного спекания

Таблица №1

Температура реакционного спекания, °C	№ Образца	Основная Модификационная фаза ККМ	Характеристики кристаллической ячейки				
			a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	ρ , г/см ³
1320 Режим -I	1	β' - Si_3N_4	7,5749	2,9097	0,384	144,58	3,22
	2	β' - Si_3N_4	7,5760	2,8831	0,381	143,3	3,25
	3	β - Si_3N_4	7,6287	2,9008	0,380	146,2	3,19
	4	β - Si_3N_4	7,6023	2,8972	0,381	145,0	3,21
1220 Режим -II	5	α - Si_3N_4	7,6088	5,5275	0,726	289,89	3,235
	6	α - Si_3N_4	7,7238	5,6115	0,727	289,91	3,212
	7	α - Si_3N_4	7,5921	5,7352	0,755	286,28	3,253
	8	α - Si_3N_4	7,7353	5,6246	0,727	291,45	3,195
Литературные данные	[3]	α - Si_3N_4 ,	7,76	5,62	0,726	293,08	-
	[4]	α - Si_3N_4 ,	7,76	5,64	0,727	294,63	-
	[3]	β - Si_3N_4 ,	7,59	2,90	0,383	144,68	-
	[5]	β - Si_3N_4 ,	7,607	2,908	0,382	145,73	-

Таким образом, регулируя и изменяя характер температурного режима реакционного спекания можно получать конечные изделия ККМ с двойными и тройными системами соединений, имеющие различные структурные модификации при одном и том же составе исходной шламовой шихты кремния в шликерных изделиях.

Литература

1. О.Н. Каныгина, В.М.Лелёвкин, В.П.Макаров, и др. / Моделирование и технология получения керамики на основе кремния.// КРСУ, 2008. – 222с.



2. Н.К.Касмамытов. Технология получения наноструктурированных керамокомпозиционных материалов. // Сб. тр. Международной научно-практической конференции «Перспективы развития научно-инновационной деятельности». – Бишкек. – 2009 . – 12 – 26 с.
3. В.П. Макаров./Структура и термомеханические свойства нитридокремниевой керамики // Докторская диссертация, Бишкек, 2001.- Глава II и III - С.50 – 130.
4. Г. В. Самсонов./ Нитриды / Киев.: «Наукова думка», 1969. – 352 с.
5. В.А. Гриценко. «Атомная структура аморфных нестехиометрических оксидов и нитридов кремния», Успехи физических наук, июль 2008 г. - т. 178, № 7, Россия.

