

Формирование фаз трехкомпонентной системы Si-N-C реакционно-спеченного при 1320°C

Ласанху Керим Арсаевич, младший научный сотрудник
Институт физики Национальной Академии наук (г. Бишкек, Кыргызская Республика)

Аннотация. Методом равностороннего концентрационного треугольника Розембома-Гиббса был определен химический состав $Si_xN_yO_zC_z$ – опытного образца реакционно-спеченного при 1320 °С.

Ключевые слова: Метод Розембома-Гиббса, нитрид кремний Si_3N_4 , оксинитрид кремний, физико-химические свойства, фазовый состав многокомпонентной системы, фигуративная точка, химический состав.

Введение. Полученные композиционные материалы на основе ультрадисперсного порошка кремния способны конкурировать с классическими аналогами керамических нитридокремниевых материалов. В работах [1,2] показано полученные композиционные материалы обладают хорошими физико-механическими, физико-химическими свойствами и обладают высокими эксплуатационными свойствами в агрессивных средах [3-5].

Цель исследования. В данной работе представлено проанализировать какие вероятные фазы образуются между твердыми кристаллическими частицами кремния, карбида кремния и газообразным азотом в процессе реакционного синтеза при $T=1320^\circ\text{C}$. Для оценки формирования фаз в процессе синтеза нитрида и оксинитрида кремния использовался метод Розембома-Гиббса, который подробно описан в работе [6].

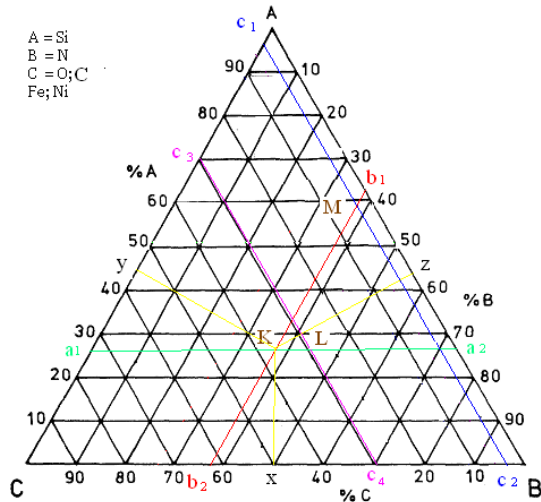


Рис. 1. Трехкомпонентное фазовое состояние KKM реакционно-спеченного при 1320°C

Результат исследования. Коротко лишь отметим, что двойные и тройные фазовые диаграммы, состоящая, описывающие взаимодействие массовых долей компонентов A-B или A-B-C геометрически изображаются с помощью концентрационного треугольника Розембома-Гиббса в котором вершины равностороннего треугольника (рис.1.) соответствуют чистым массовым долям компонентов A, B и C равные 100%, а стороны A-B, A-C, B-C показывают соотношение массовых долей и количественный состав двухкомпонентных систем, а во внутренней части плоскости треугольника, ограниченной сторонами концентрационного

треугольника соответствует составу тройных фазовых систем A-B-C (далее фигуративные точки K, L и M трехкомпонентных систем состава A-B-C) [6].

Используя все свойства равностороннего концентрационного треугольника Розембома-Гиббса можно с помощью построения через заданные концентрации компонентов построить фигуративную точку и через нее найти концентрации неизвестных компонентов и используя эти данные вычислить состав смеси на плоскости данного равностороннего треугольника, которая является фигуративная точка например точка K (рис.1). Для математического расчета используют следующие свойства концентрационного треугольника Розембома-Гиббса, далее формулы:

$$X_A = \frac{Ba_2}{AB} \times 100\% = \frac{Ca_1}{AC} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_B = \frac{Ab_1}{AB} \times 100\% = \frac{Cb_2}{BC} \times 100\% \quad (2)$$

$$X_C = \frac{Ac_1}{AC} \times 100\% = \frac{Bc_2}{BC} \times 100\% \quad (3)$$

$$X_C = \frac{Ac_3}{AC} \times 100\% = \frac{Bc_4}{BC} \times 100\% \quad (4)$$

После обработке полученных данных из концентрационного треугольника по следующей формуле находят неизвестные концентрации компонентов:

$$C = 100\% - (A + B) \quad (5)$$

$$A = 100\% - (C + B) \quad (6)$$

$$B = 100\% - (A + C) \quad (7)$$

Если фигуративные точки многокомпонентной системы совпадут с вершинами концентрационного треугольника, то в них содержится одинаковое концентрация компонентов находящиеся в вершинах концентрационного треугольника по обе стороны от вершины.

Для построения концентрационного треугольника представленного на рис.1. использовались данные полученные методом локального микрорентгеноспектрального анализа в работе [7]. Изображен концентрационный треугольник композиционного керамического материала полученного методом реакционного спекания при $T=1230^\circ\text{C}$.

По известным массовым долям компонентов A, B и C [7] проводим линии соответствующих сторон концентрационного треугольника. Далее в точках пересечения этих линий, которые мы обозначали как $a_1a_2, b_1b_2, c_1c_2, c_3c_4$, получаем фигуративные точки K, L и M – соответственно. Используя математические формулы (5-7) для расчета концентраций неизвестных компонентов, мы из полученных концентрации фигуративных точек K, L и M, которые соответственно были рассчитаны с помощью математиче-

ских формул (1-4), которые соответствуют трехкомпонентным системам в виде следующих уравнений (8-11):

$$K \begin{cases} X_A = Ca_1 = 27 \% (Si) \\ X_B = Ab_1 = 36 \% (N) \\ X_C = b_1a_1 = 37 \% (O) \end{cases} \quad (8)$$

$$K \begin{cases} X_A = Ba_1 = 27 \% (Si) \\ X_B = Cb_2 = 36 \% (N) \\ X_C = b_1a_1 = 37 \% (C) \end{cases} \quad (9)$$

$$L \begin{cases} X_A = Ca_2 = 27 \% (Si) \\ X_B = a_2c_1 = 44 \% (N) \\ X_C = Ac_1 = 29 \% (O) \end{cases} \quad (10)$$

$$M \begin{cases} X_A = Ca_2 = 58 \% (Si) \\ X_B = a_2c_3 = 37 \% (N) \\ X_C = Bc_4 = 5 \% (O) \end{cases} \quad (11)$$

Так же можно найти с помощью прямых линий проведенных перпендикулярно к соответствующим сторонам треугольника (например прямые линии Kx, Ky и Kz) они и будут соответствовать концентрации неизвестного трехкомпонентного соединения в фигуративных точках K, L и M.

Полученные результаты концентраций трехкомпонентных систем из математических уравнений (8-11) мы подставляем в формулы (12) и (13):

$$m(X) = \frac{Ar(X) * n}{Mr} \quad (12)$$

$$\omega\%(X) = \frac{Ar(X) * n}{Mr} * 100\% \quad (13)$$

Потом немного упростив формулы (12) и (13), получаем формулу (14) соотношения массовых долей трехкомпонентного соединения:

$$a : b : c = N(A) : N(B) : N(C) \quad (14)$$

Подставляя все полученные концентрации компонентов входящих в фигуративную точку K, L и M получаем следующие соотношения (15)-(18):

$$K = Si:N:O = 2:6:5 \quad (15)$$

$$K = Si:N:C = 2:6:6 \quad (16)$$

$$L = Si:N:O = 2:7:4 \quad (17)$$

$$M = Si:N:O = 3:4:0 \quad (18)$$

Данные количественные соотношения (15)-(18) однозначно указывают, что в процессе реакционного

Литература:

1. Н.К.Касмамытов, В.П.Макаров, К.А.Ласанху Способ получения керамического композиционного материала из отходов кремниевого производства: Кыргызпатент KGN²1766. -С1. - 28.08. 2015 г. Описание изобретения -4 стр
2. Ласанху К.А. Касмамытов Н.К., Технология, структура и физико-химические свойства керамокомпозиционных материалов: Украинская международная научно-техническая конференция «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», 11-12 октября 2011 г., УГХТУ Украина, г. Днепрпетровск, пр. Гагарина 8. с 30-31
3. Ласанху К.А., Касмамытов Н.К. Структура и физико-химические свойства нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов: VIII Международная конференция «Перспективы технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Казахстан. г. Алматы, пр. Аль-Фараби 71, КазНУ им Аль-Фараби, 9-10 июня. 2011 г. с. 249-254.
4. Ласанху К.А., Касмамытов Н.К. Устойчивость бескислородных керамических материалов в щелочах: В сборнике: Инновационные технологии научного развития сборник статей Международной научно-практической конференции. 2016. С. 9-13.
5. Ласанху К.А., Касмамытов Н.К. Устойчивость бескислородных керамических материалов в кислотах: Новая наука: Теоретический и практический взгляд. 2016. № 4-3 (75). С. 60-64.
6. Anthony R. West. Solid state chemistry and its applications: M.world, 1988 – 558.
7. Н.К.Касмамытов, М.Ф.Имаев., К.А.Ласанху, В.П.Макаров, Н.Ю.Пархимович Локальный микро рентгено-спектральный анализ элементов микроструктуры реакционно-спеченных керамокомпозиционных материалов: Сб.трудов XI- Иссык-Кульской Междунар.школы конф. по радиационной физике твёрдого тела SCORPh-2015.- Бишкек.- 2015. - С.150-159.

синтеза при T=1320 °C формируются следующие основные фазы: Si₃N₄; и смешанным составом от нитрида кремния до Si₂N₂O; SiO₂; и в малых количествах такие фазы как SiC и оксид алюминия. Полученные математические расчеты трехкомпонентных систем методом концентрационного треугольника Розебома-Гиббса хорошо коррелируется с локально-микрорентгеноспектральным фазовыми и рентгено-структурными исследованиями микроструктуры реакционно-спеченных керамокомпозиционных материалов описанные в работе [7]. Из равностороннего концентрационного треугольника Розебома-Гиббса следует, что концентрация компонента X_A=a₁a₂ не изменяется только соотношения компонентов B и C вдоль прямой X_A: через оксид кремния, оксинитрид кремния который превращается в нитрид кремний стечением времени.

Расчеты и построение фазовых диаграмм реакционно-синтезированного композиционного материала при температуре 1320 °C показывают, что в процессе синтеза керамики кристаллическая матрица в основном состоит на 93% из фазы нитрида кремния (см. фигуративные точки K, L и M). Наряду с этим в очень малых долях менее 0,1% формируется карбид кремний (не вступивший еще в реакцию) и оксид алюминий в виде примесей.

Заключение и выводы: Таким образом, можно сказать, что при температуре 1320 °C формируется в основном фаза из нитрида кремния. Методом Розебома-Гиббса это хорошо подтвердило, что реакционно-спеченные опытные образцы состоят в основном из нитрида кремния (см. точка K, L и M), полученные данные мольной концентрации хорошо коррелируется с экспериментальными данными рентгено-структурного и микрорентгеноспектрального анализа. Опытные нитридокремниевые керамические материалы обладают повышенными физико-химическими свойствами, а графитовые волокна способствуют улучшению структурных параметров и свойств.

