

## МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРАМОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Н.К. Касмамытов*

---

Методом микрорентгеноспектрального анализа исследовалось перераспределение элементов в реакционно-спечённых керамокомпозиционных материалах на основе ультрадисперсных шламовых отходов кремния с идентификацией образовавшихся двойных и тройных соединений.

*Ключевые слова:* керамокомпозиционные материалы; синтез; структура; карбонитрид кремния.

Ранее в работе [1] была разработана технология, которая позволила получить керамику на основе нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  методом реакционного спекания высокочистого монокремния в среде азота. На базе этого метода была разработана технология реакционного спекания с но-

выми регламентированными режимами синтеза ультрадисперсных шламовых отходов кремния в газовой среде азота [2].

Эта технология позволила получить в процессе реакционного синтеза наноструктурированные керамокомпозиционные материалы

(НККМ) на основе тугоплавких соединений, самоармированных наноразмерными и ультра-тонкими нитевидными кристаллами типа  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$  с наличием кристаллов оксинитрида кремния  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  и карбида кремния  $\text{SiC}$ .

Для оптимизации технологии получения и технологических регламентов синтеза НККМ на основе ультрадисперсных шламовых отходов кремния важно выявить закономерности структурообразования НККМ в процессе реакционного спекания.

В настоящей работе с помощью растрового электронного микроскопа (фирмы JOEL, Япония) с высокой разрешающей способностью, имеющий микрорентгеноспектральный анализатор, исследовались различные элементы структуры (например, локальные участки прямолинейных и криволинейных нитевидных кристаллов, включений и т.п.), а также последовательных микроучастков поверхности структуры НККМ с выявлением их среднего химического состава. По результатам этих микрорентгеноспектральных спектров проводилось идентификация двойных и тройных соединений в НККМ, образовавшихся в процессе реакционного спекания ультрадисперсных шламовых отходов кремния в газовой среде азота.

Для исследования были изготовлены две партии образцов НККМ методом шликерного литья и последующего реакционного спекания в газовой среде азота при температурах реакционного спекания от  $T_{\text{н}}=900^\circ\text{C}$  до  $T_{\text{к}}=1220^\circ\text{C}$  (режим-I) и от  $T_{\text{н}}=900^\circ\text{C}$  до  $T_{\text{к}}=1320^\circ\text{C}$  (режим-II). Давление азота в печи в процессе реакционного спекания НККМ при режимах I и II поддерживалось одинаково в интервале  $P=1,26 \cdot 10^5 \div 1,77 \cdot 10^5$  Па. Принципиальное отличие обоих режимов (I и II) реакционного спекания заключалось в следующем: при режиме-I проводилось медленное повышение температуры монотонно без промежуточных ступенчатых выдержек до температуры реакционного спекания  $T=1220^\circ\text{C}$ ; при режиме-II опытные образцы спекались ступенчатым нагревом с определёнными выдержками на заданных температурах реакционного спекания. На каждой температурной ступени осуществляли определённые по длительности выдержки, начиная с  $20^\circ\text{C}$  и заканчивая  $T=1320^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 представлены результаты (микрофрактография, рентгеновский спектр и таблица химического состава) микрорентгеноспектрального анализа с поверхности излома НККМ спечённого по режиму I (с выделенного участка произведен микрорентгеноспектральный

анализ на химический состав с поверхности излома).

Ранее рентгеноструктурными исследованиями было установлено, что при температурном режиме-II реакционного спекания шламовых отходов кремния в среде азота в структуре НККМ образуются две основные фазы, представляющие собой соединения типа  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ , наряду с этими фазами в виде включений присутствует небольшое количество  $\text{SiC}$ . При реакционном спекании шламовых отходов кремния по режиму-I в структуре НККМ образуются  $\alpha\text{-}$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  фазы и наряду с этими основными фазами обнаруживаются в небольших количествах кристаллические включения  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$ , содержание которых в сумме составляют не более 4–5% [3].

Микрорентгеноспектральный анализ с микроучастка структуры НККМ (рис. 1 б-в, Spectrum 1) выявил следующие элементы N, O, Ni, Al и Si, процентное содержание которых приведено в таблице (рис. 1 а). Отметим, что на данном участке не обнаруживается углерод.

Для сравнения был проведен микрорентгеноспектральный анализ с последовательных микроучастков поверхности шлифа и изломов НККМ, полученных при температурных режимах реакционного спекания I и II. Анализ с последовательных участков структуры НККМ показал, что количественное содержание азота и углерода соответственно колеблется: для азота N – от 30 до 52% ат., а для углерода C – от 0 до 33%. Очевидно, если на рассматриваемом участке шлифа или излома НККМ содержание углерода равно 0%, то это означает, что на данном участке микроструктуры в процессе реакции Si и N образуются двухфазные соединения типа нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и отсутствуют тройные системы типа карбонитрида кремния  $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ , а также двойные соединения типа карбида кремния  $\text{SiC}$ . Следовательно, микроучастки где присутствуют оба элемента (углерод и азот), являются наиболее вероятными областями в структуре НККМ, где формируются карбидные и карбонитридные фазы типа  $\text{SiC}$  и  $\text{Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ , причём последние имеют нестехиометрический состав, поскольку для различных участков структуры НККМ относительное содержание углерода и азота различны.

Рентгеноструктурные исследования не выявили в структуре реакционно-спечённых НККМ остаточного не прореагировавшего кремния при обоих температурных режимах реакционного спекания, что позволило утверждать о полном

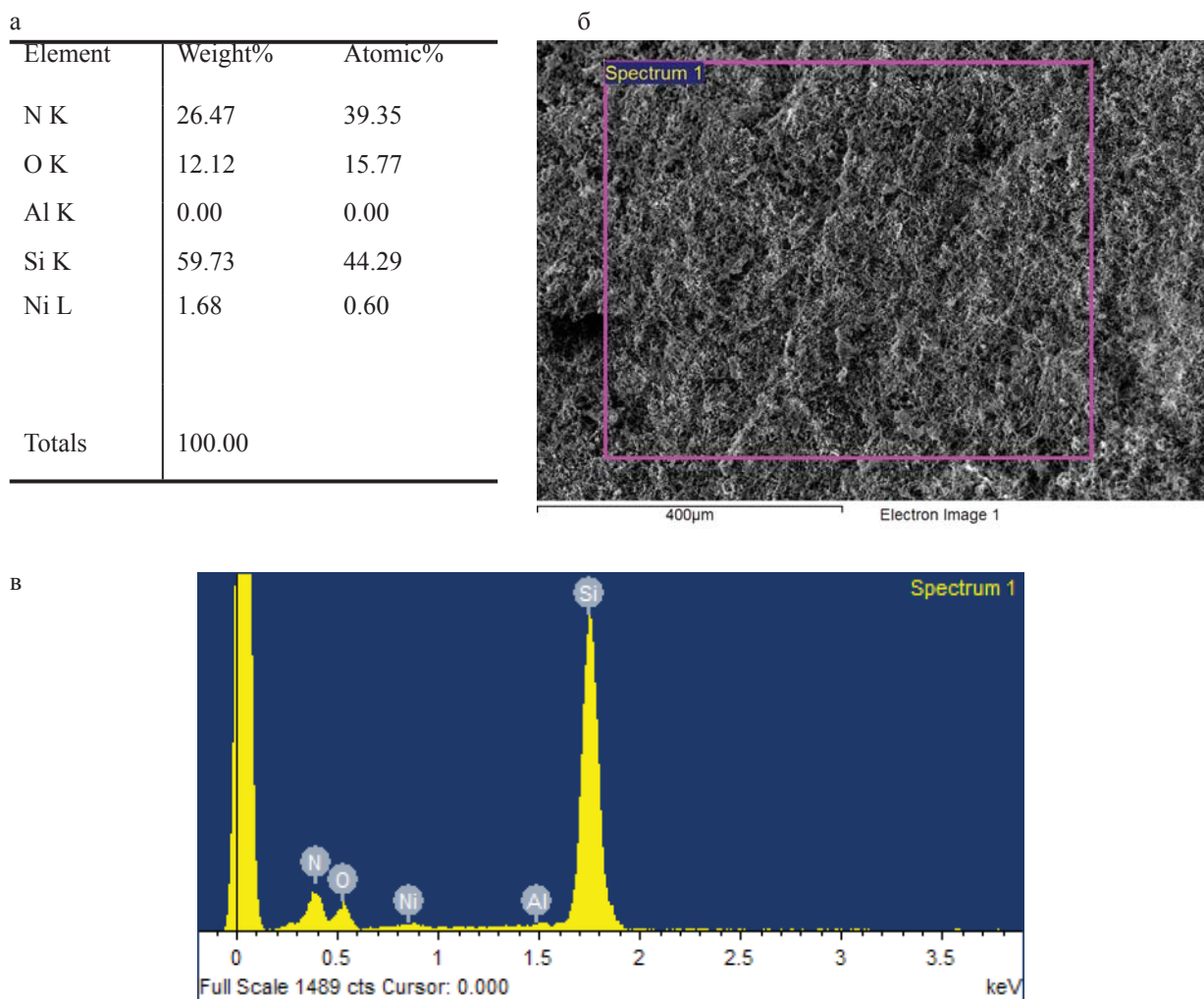


Рис. 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа с поверхности излома НККМ, спечённого по режиму I: а – массовое и атомное содержание химических элементов с выделенного участка излома НККМ; б – исследуемый участок поверхности излома НККМ; в – рентгеноспектральный спектр с этого участка.

протекании реакции во всех частицах кремния с образованием нитрида кремния.

Однако методом локального микрорентгеноспектрального анализа в структуре НККМ были обнаружены отдельные микрочастицы, не связанные с основной структурной матрицей НККМ, которые по химическому составу были близки к чистому кремнию.

Наряду с этим в структуре НККМ методом локального микрорентгеноспектрального анализа дополнительно были обнаружены отдельные оксидные включения, также не связанные с основной каркасной матрицей нитрида и карбонитрида кремния. Эти оксидные соединения от-

личаются как по количественному содержанию элементов, так и по химическому составу примесей в них. По химическому содержанию элементов отдельные оксидные примесные включения в НККМ в первом приближении можно отнести к алюминатам магния ( $MgAl_2O_4$  – в виде шпинели) и алюминатам кремния ( $Al_6Si_2O_{13}$  – в виде муллита), представляющие собой сложные тугоплавкие соединения, имеющие в составе примесные элементы Ni, C, Fe, N и Ca. Для адекватной идентификации этих сложных оксидных соединений требуется отдельное тщательное их изучение, что в рамках данной работы не рассматривается. Наряду с этими сложными окси-

дами в структуре отдельных образцов НККМ обнаруживаются включения диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  и силлиманита  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , но их количество очень мало, хотя рентгеноструктурный анализ выявляет следы дифракционных максимумов от этих фаз. Наряду с этими включениями в НККМ имеются структурные частицы, где присутствует только углерод и кремний по содержанию близкие 1:1. Эти частицы, обнаруженные в структуре НККМ, по химическому составу соответствуют карбиду кремния  $\text{SiC}$ .

На рис. 2 а,б представлены результаты локального (микрофотография структуры, рентгеновский спектр и химический состав) микрорентгеноспектрального анализа с поверхности излома (рис. 2 а) и шлифа (рис. 2 б) отдельных структурных составляющих НККМ. Видно (на фотографии указана точка верхнего левого угла – Spectrum 6, в котором сделан анализ), что криволинейный нитевидный кристалл содержит следующие элементы: С – 22,87%вес., N – 24,03%, O – 4,97%, Al – 0,29% и Si – 47,83%. По химическому составу данный нитевидный кристалл можно отнести к карбонитриду кремния, содержащий примесные элементы Al и O.

На рис. 2 б приведены аналогичные результаты локального микрорентгеноспектрального анализа отдельной частицы в структуре НККМ со шлифа. Видно, что исследуемая частица не связана с матрицей нитрида кремния и по химическому составу данная частица, легированная атомами Ni, соответствует  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  оксинитриду кремния.

На рис. 3 а показана “изолированная” частица в структуре НККМ размером ~2,5 мкм, которая по химическому составу состоит в основном из атомов кремния – на 94,41%(ат.) и имеет ряд примесных элементов: O – 2,16%(ат), Mg-0,08%, Al – 1,02%, Ca – 0,53%, Fe – 0,29% и Ni – 1,51%. Атомы азота в данной частице кремния отсутствуют, т.е. данная частица кремния не подверглась азотированию.

На рис. 3 б приведена отдельная частица размером ~ 3 мкм. Видно, что частица состоит из следующих элементов: Si – 85,22%ат., N – 9,61%, O – 2,37% и примесей Mg – 0,44%, Al – 0,88%, Ca – 0,51% и Ni – 0,97%. Можно предположить, что на данной поверхности частицы кремния частично образовались кристаллы нитрида кремния, либо диоксида кремния, либо оксинитрида кремния. Очевидно, что рассмотренные частицы кремния могли не прореагировать с азотом, как минимум, по трём причинам: во-первых, из-за высокого содержания (4–5%) примесных

элементов на поверхности кристаллической частицы кремния; во-вторых, от характера режима реакционного спекания, где были исключены температурные выдержки восстановления и рафинирования и была заниженная температура конечного спекания на  $T=100^\circ\text{C}$ , в-третьих, от изолированности частицы кремния от газовой среды азота или труднодоступности азота в данное место. Учитывая, что при температуре  $T=1220^\circ\text{C}$  синтеза в НККМ начинается лавинообразная реакция между кремнием и азотом с выделением большого количества тепла и образованием зародышей нанокристаллов нитрида кремния на поверхности частиц кремния и их рост, который сопровождается дроблением частиц кремния, то последние две причины можно исключить.

На рис. 4 а, б представлена микроструктура НККМ при температуре реакционного спекания от  $T=950^\circ\text{C}$  до  $T=1220^\circ\text{C}$  с выдержкой  $t = 24$  ч. Видно, что основная матрица НККМ состоит из нано- и ультранитевидных кристаллов нитрида и карбонитрида кремния, выросших хаотично через газовую фазу на масштабном уровне нано и микро.

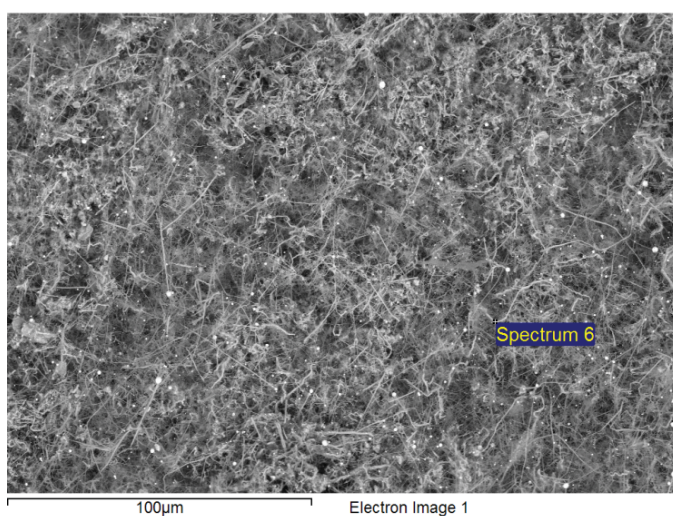
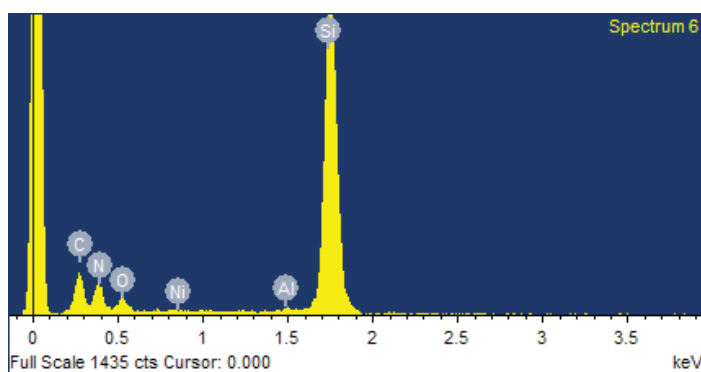
Таким образом, методом микрорентгеноспектрального анализа установлено, что в процессе реакционного спекания ультрадисперсных шламовых отходов кремния в среде азота в структуре НККМ формируются как двойные соединения типа нитрида кремния и карбида кремния, так и тройные соединения типа карбонитрида и оксинитрида кремния, а также сложные оксидные включения. Данные микрорентгеноспектрального анализа адекватно подтверждают исследования, сделанные ранее методом рентгеноструктурного анализа. Например, сделанные предположения на основе рентгеноструктурного анализа о нестехиометрическом составе нитевидных кристаллов карбонитрида кремния  $\beta\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$  в структуре НККМ подтвердились при микрорентгеноспектральном анализе.

Установлено, что в процессе реакционного синтеза шламового кремния с азотом происходит неравномерное и неоднородное перераспределение примесных элементов как на микро-, так и на наноуровнях структуры НККМ. Подавляющая часть примесей концентрируется в оксидных включениях, а также на отдельных участках нитевидных кристаллов нитрида и карбонитрида кремния.

Большую признательность выражаю профессору, д.ф.-м.н В.М. Шульгину за оказанное содействие и помощь в проведении микрорентгеноспектрального анализа.

а

Element	Weight%	Atomic%
C K	22.87	33.73
N K	24.03	30.40
O K	4.97	5.51
Al K	0.29	0.19
Si K	47.83	30.17
Ni L	0.00	0.00
Totals	100	



б

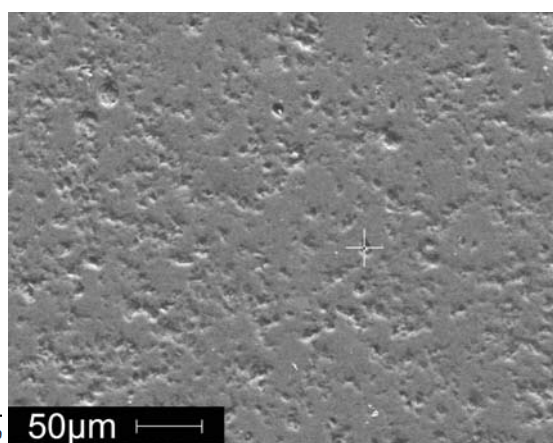
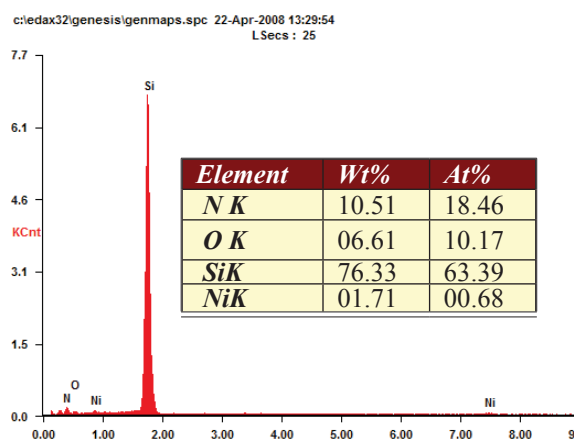


Рис. 2. Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа включений, имеющихся в структуре реакционно-спечённого НККМ: а – поверхность излома спечённого образца при  $T=1320^{\circ}\text{C}$ . Локально отснят спектр с криволинейного нитевидного кристалла (верхняя левая угловая точка Spectrum 6). Спектр и содержание элементов в данной точке представлены в виде таблицы; б – поверхность шлифа (крестиком отмечена частица, с которого произведен анализ).

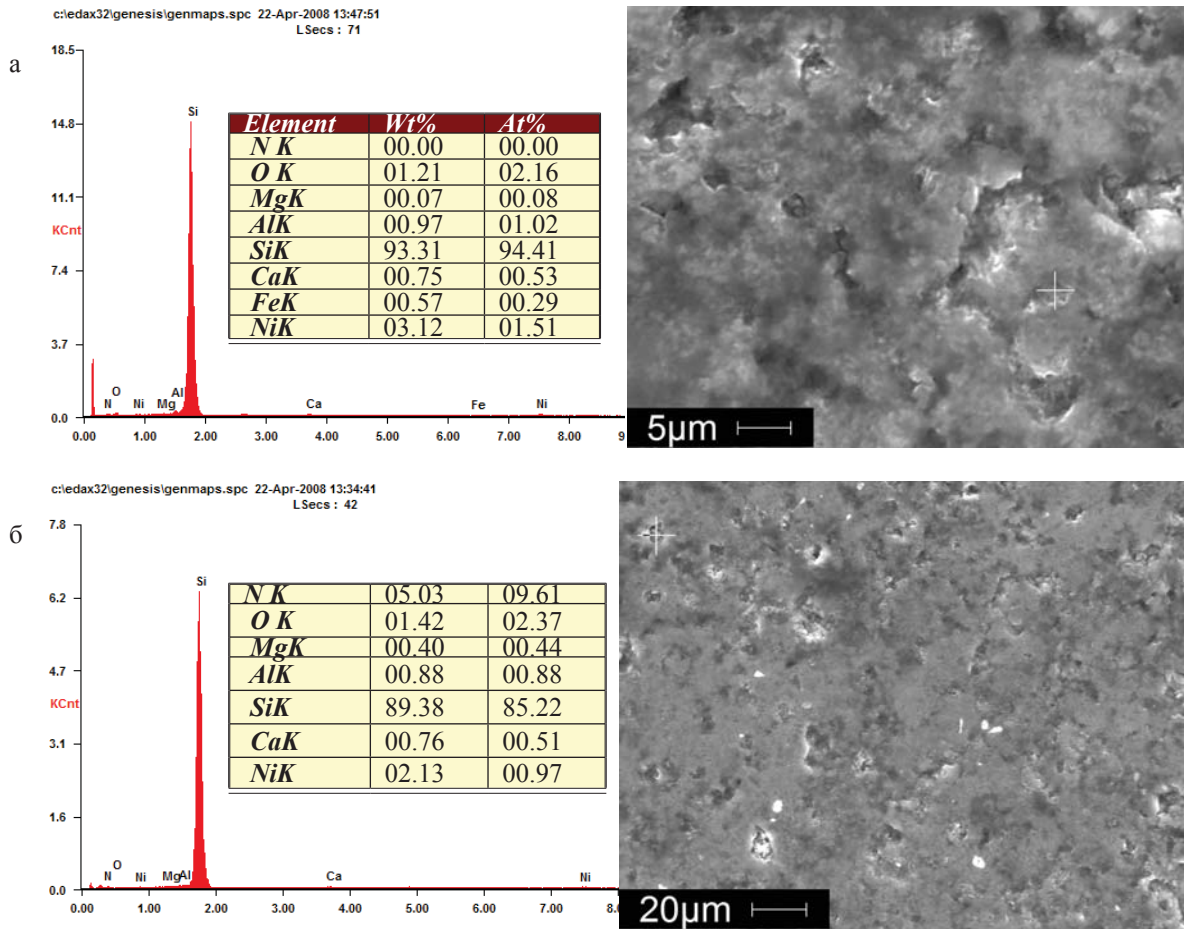


Рис. 3. Локальный микрорентгеноспектральный анализ НККМ кремниевого включения, спечённых при 1220°C (на шлифе крестиком указана частица, с которой произведен анализ): а – не прореагировавшая частица кремния; б – частично прореагировавшая частица кремния.

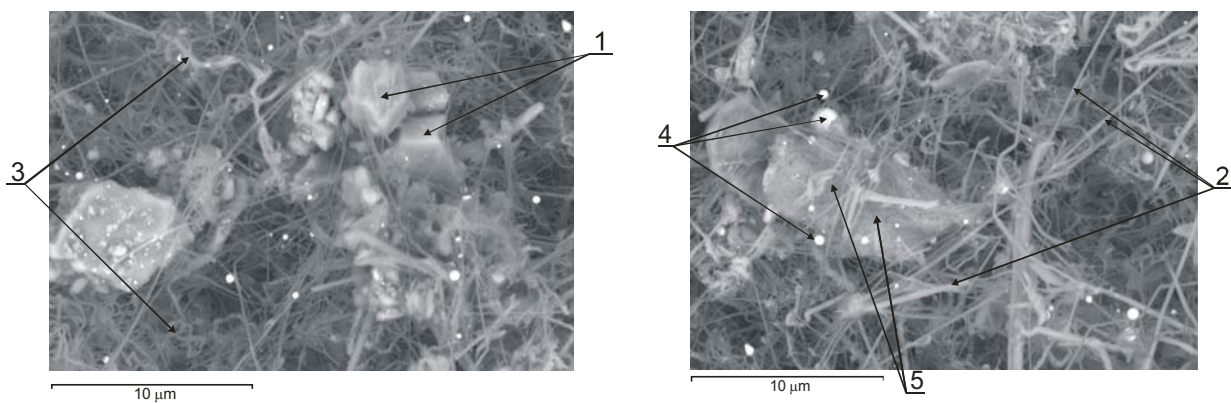


Рис. 4. Микроструктура реакционно-спечённых НККМ при  $T=1220^{\circ}\text{C}$ :  
 1 – крупные кристаллы Si, имеющие примеси по C, N, O; 2 – кристаллы прямолинейной формы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ;  
 3 – кристаллы криволинейной формы  $\beta'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ ; 4 – сложные оксидные включения;  
 5 – сгусток наноразмерных нитевидных кристаллов  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta'\text{-Si}_3(\text{C}_x\text{N}_y)_4$ .

***Литература***

1. *Каныгина О.Н., Лелёвкин В.М., Макаров В.П., и др.* Моделирование и технология получения керамики на основе кремния // КРСУ – Бишкек; Нижний Новгород: Изд-во КРСУ, 2008. – 222 с.
2. *Макаров В.П., Касмамытов Н.К. и др.* Особенности насыщения и термодинамический анализ композиционных материалов на основе нитрида кремния // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования: Сб. тр. конф. – СПб., 2007. – Т. II. – С. 209–212.
3. *Касмамытов Н.К.* Структурообразование нанокерамических материалов, полученных из шламовых отходов кремния // Перспективы развития научно-инновационной деятельности: Сб. труд. межд. научно-практич. конф. – Бишкек, 2008. – С. 12–26.