

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ

УДК 621.01(06)

П. А. ВИТЯЗЬ, Е. С. ГОЛУБЦОВА, Л. И. ГРЕЧИХИН

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ
НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ. III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ**

Белорусский национальный технический университет

(Поступила в редакцию 19.12. 2003)

На основе разработанного механизма образования нанокерамических материалов [1, 2] и обоснования технологии изготовления нитридкремниевой нанокерамики рассмотрим результаты экспериментального подтверждения разработанной теории. Проверка была осуществлена в трех направлениях:

измерение плотности образцов в зависимости от процентного содержания MoSi_2 в нитриде кремния и среднего размера используемого порошка исходных продуктов;

исследование изменения твердости образцов в зависимости от процентного содержания MoSi_2 в нитриде кремния и среднего размера исходных продуктов используемого порошка;

исследование изменения структуры образцов (путем анализа рентгенограмм) в зависимости от процентного содержания MoSi_2 в нитриде кремния и испытание термоударом при различных температурах.

Зависимость плотности (г/см^3) и микротвердости (МПа) различных образцов нитридной керамики от размера частиц исходных продуктов и концентрации MoSi_2 в нитриде кремния

Параметр	Размер частиц 0,483 мкм			Размер частиц 0,851 мкм		
	20 мас.%	40 мас.%	60 мас.%	20 мас.%	40 мас.%	60 мас.%
Плотность	$3,76 \pm 0,04$	$4,01 \pm 0,04$	$4,15 \pm 0,04$	$3,44 \pm 0,04$	$3,98 \pm 0,10$	$3,99 \pm 0,09$
Микротвердость	1431	1487	1514	1450	1300	1422

Для изучения поведения материала из рассматриваемой смеси порошков при спекании проводились дилатометрические исследования спрессованных образцов, которые имитировали процесс спекания. Изменение длины образца, связанное с его усадкой и уплотнением, начинается при температуре 1400°C , что свидетельствует о начале процесса $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения Si_3N_4 , а начиная от 1600°C он замедляется и завершается при 1850°C .

В соответствии с разработанной моделью плотность спеченных образцов должна возрастать с увеличением содержания MoSi_2 и уменьшаться с ростом среднего размера используемых продуктов спекания нитридной керамики. Результаты измерения плотности образцов приведены в таблице. Отсюда следует, что при среднем размере частиц 0,483 мкм происходит практически полное заполнение малых пустот решеточной кластерной структуры нитрида кремния. При среднем размере частиц 0,851 мкм

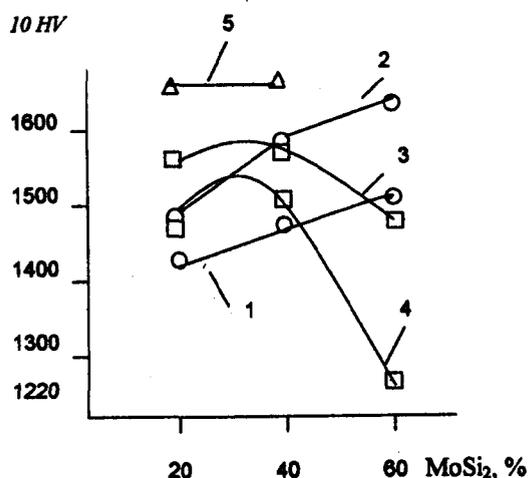


Рис. 1. Зависимость твердости от процентного содержания MoSi_2 при нормальных условиях (1); 2, 3, 4, 5 — соответственно после термоудара при 500, 600, 700, 1200 $^\circ\text{C}$ пять раз по 5 мин

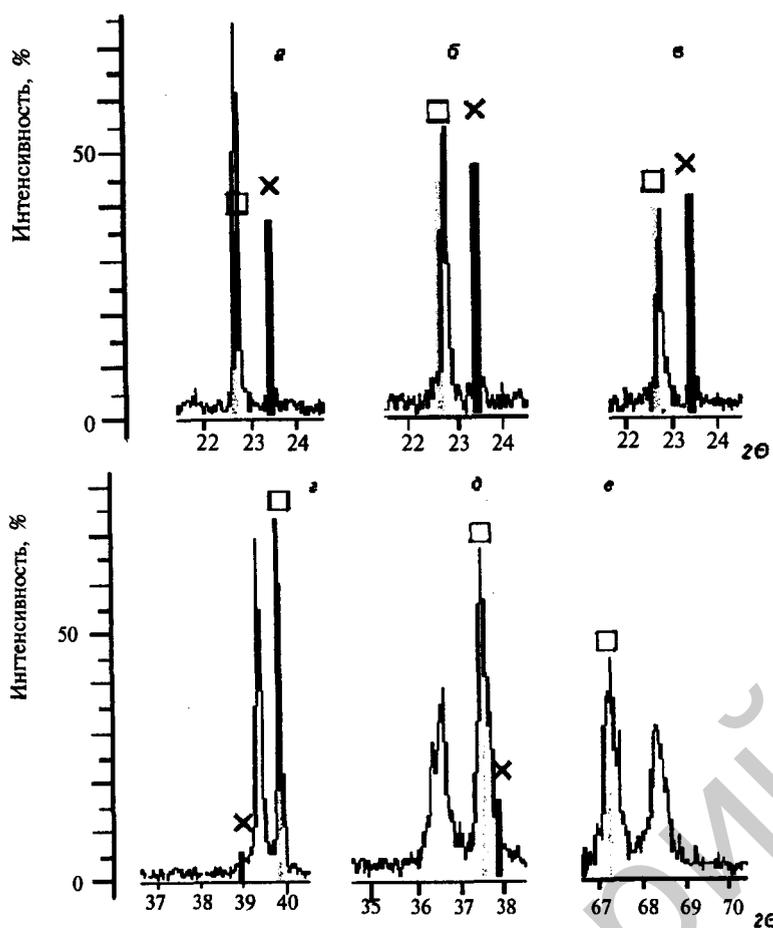


Рис. 2. Зависимость линий рентгенограммы MoSi_2 (квадрат) и нитрида кремния (крестик) от температуры термоудара после спекания без дополнительного разогрева (а, в); после пятикратного разогрева до температур 550 (б, д) и 650 °С (е, е)

при различных условиях нагрева. При температуре нагрева 1200 °С образуется монокристалл. Для данного состояния вещества твердость должна быть самая высокая, что подтверждается опытом. В процессе такого превращения при более низких температурах образуются небольшие локальные кристаллы ионного типа, что приводит к резким изменениям механических свойств рассматриваемой керамики. До температуры 500 °С подобный фазовый переход несуществен. Однако этого достаточно для более равномерного уплотнения нитрида кремния молекулами MoSi_2 , что должно привести к увеличению твердости нитридной керамики в соответствии с разработанной моделью ее формирования предложенными молекулярными и кластерными структурами.

Для доказательства правильности разработанной модели образования нитридной керамики важно изучить ее структуру. На дифрактометрах ДРОН 3,0 и D 500 (Siemens) в медном излучении с графитовым монохроматором были получены две рентгенограммы нитридной керамики в различных условиях. Рентгенограмма спрессованного исходного порошка без MoSi_2 содержит преимущественно уширенные линии исходных соединений в дифракционных максимумах и имеет достаточно интенсивный непрерывный фон. По данным работы [1], линии рентгенограммы, обладающие заметным уширением, появляются в том случае, если дифракция рентгеновских лучей происходит при микродеформированном состоянии кластерных решеточных структур. Они обладают заметным уширением, поскольку частицы порошка содержат большое количество микротрещин и различного вида дислокации.

После спекания образца при температуре 1850 °С рентгенограмма существенно изменялась. Дифракционные максимумы нитрида кремния на обеих рентгенограммах не совпадают, что свидетельствует о разной структурной модификации молекул нитрида кремния, т. е. наблюдается переход α -модификации в β -модификацию. На рентгенограммах четко выделяются две составляющие в дифракционных максимумах, полученных при отражении от решеточной кластерной

проникновение молекул дисилицида молибдена внутрь столбообразных пустот малого размера затруднено, и его растворимость определяется не заполнением пустот, а внедрением основных кластеров в зоны спайности решеточных кластерных структур нитрида кремния. В результате при спекании керамики из более крупных порошков плотность образцов уменьшается и возрастает дисперсия ошибок измерения.

Аналогичная картина наблюдается и при измерениях твердости образцов (таблица). Рыхлая структура исследуемых образцов, полученных из частиц порошков с большим размером, способствует уменьшению твердости, наблюдается ее заметный разброс в зависимости от процентного содержания MoSi_2 в нитриде кремния.

Важно было исследовать зависимость твердости от циклического нагрева и охлаждения образцов. Нагрев производился пять раз до температур 500, 600, 700 и 1200 °С при выдержке 5 мин (термоудар). На рис. 1 показана зависимость твердости от процентного содержания MoSi_2

структуры нитрида кремния и от структурных образований молекул MoSi_2 . Первый четкий максимум соответствует кристаллическому состоянию без существенных внутренних деформаций, а второй заметно уширенный и смещенный в сторону увеличения дифракционного угла соответствует микродеформированному состоянию, которое можно рассматривать как некую дислокацию. Соотношение интенсивностей в обоих дифракционных максимумах позволяет судить о соотношении площадей деформированных и недеформированных состояний.

На рис. 2 приведены спектры рентгенограмм MoSi_2 (а, б, в) и нитрида кремния (г, д, е) в зависимости от температуры термоудара. При периодическом разогреве образцов до температуры 550°C и охлаждении до нормальной температуры наблюдается резкое увеличение площади с микродефектной структурой у молекул MoSi_2 . Для нитрида кремния микродефектная структура проявляется незначительно. Это свидетельствует о том, что решеточная структура нитрида кремния не имеет заметных областей с микродефектными образованиями в соответствии с предложенной моделью.

На рис. 3, а, б, в приведен общий вид дифракционных максимумов для решеточной структуры нитрида кремния и структурных образований MoSi_2 в зависимости от процентного содержания MoSi_2 . Решеточная структура нитрида кремния по-прежнему не имеет областей с микродеформированным состоянием. Молекулы MoSi_2 образуют кристаллическую решеточную структуру, в которой по мере увеличения процентного содержания MoSi_2 резко уменьшается площадь линий на рентгенограммах с микродеформированным состоянием. Этот результат подтверждает предложенную модель нитридной керамики, так как возникает заметное увеличение диполь-дипольного взаимодействия между молекулами MoSi_2 внутри столбобразных малых пустот в решеточной структуре нитрида кремния.

На рис. 3, г, д, е приведены не идентифицированные достаточно широкие линии рентгенограммы, которые существенно не меняются как при термоударах, так и при изменении концентрации MoSi_2 . Широкие линии рентгенограмм возникают при отражении от неупорядоченной кри-

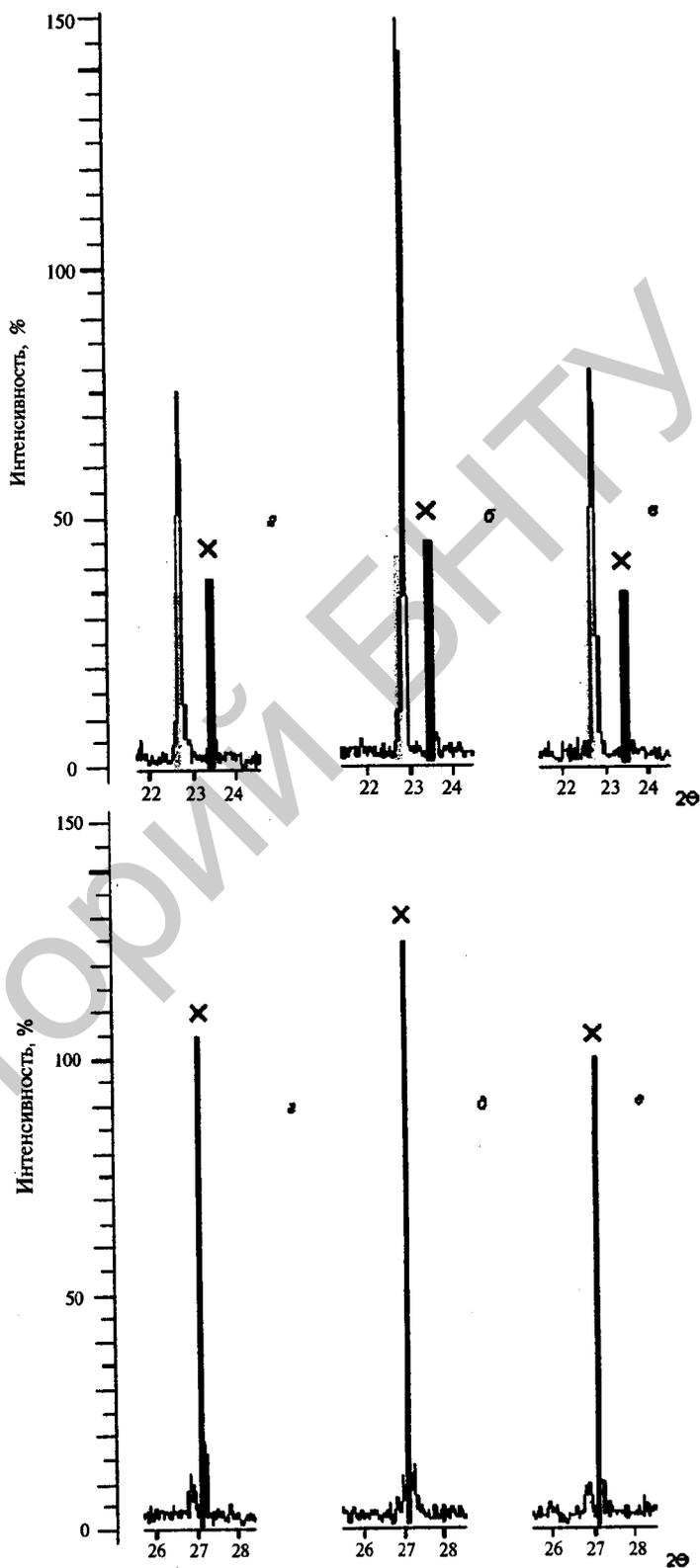


Рис. 3. Изменение линий рентгенограммы нитрида кремния и кристаллической структуры MoSi_2 в зависимости от различной концентрации MoSi_2 (%): а, б, в — 20, 40, 60 соответственно; г, д, е — не идентифицированные уширенные линии рентгенограмм при различных углах дифракции

сталлической структуры, которая свойственна жидкой фазе. Это присуще соединениям Y_2O_3 . Основные кластеры данного вещества плотно заполняют столбообразные пустоты нитрида кремния большого размера. Диполь-дипольное взаимодействие вдоль столбообразной пустоты не выстраивает упорядоченной кристаллической структуры для кластеров Y_2O_3 вследствие их малой концентрации и трения основных кластеров Y_2O_3 со стенками столбообразной пустоты нитрида кремния.

Для структурных образований молекул $MoSi_2$ площадь рассеивающих центров, занимаемая деформированным состоянием, соизмерима с площадью недеформированного состояния. Для решеточной кластерной структуры нитрида кремния деформированное состояние практически не отличается от недеформированного, исходная структура нитрида кремния не нарушается при заполнении больших и малых столбообразных пустот. Полученный результат полностью соответствует структуре, изображенной на рис. 6 в работе [2]. По мере заполнения столбообразных пустот молекулами $MoSi_2$ диполь-дипольное взаимодействие устанавливает строгую симметрию в расположении молекул $MoSi_2$ внутри этих пустот, что подтверждается полученными опытными данными.

Таким образом, модифицированная двухчастичная квантово-механическая модель позволила установить механизм образования конструкторных наноструктур керамических материалов. Кластерная структура образуется последовательно. Вначале формируются сложные молекулярные структуры. Затем молекулы, взаимодействуя друг с другом, объединяются в кластеры. Только взаимодействие кластерных структур определяет энергетические характеристики конструкционной керамики на мезо- и наноуровнях. Показано, что керамика на основе нитрида кремния представляет собой наноразмерную пористую структуру со столбообразными пустотами малого и большого размеров, заполненными разнородными кластерами других соединений. Столбообразные пустоты большого размера заполняются молекулами Y_2O_3 , столбообразные пустоты малого размера — молекулами $MoSi_2$. Пустоты, образующиеся вследствие разного рода дислокаций, заполняются кластерами молекул Al_2O_3 . При температурах 1200 °C и выше вследствие протекания каталитических реакций распада молекул $MoSi_2$ и образования дипольной молекулы дисилицида молибдена нитрид кремния трансформируется в ионный кристалл, который является хорошим диэлектриком. Выполненные экспериментальные исследования плотности, твердости и структуры нитридной керамики позволили убедиться в правильности разработанной модели.

Литература

1. Витязь П. А., Голубцова Е. С., Гречихин Л. И. // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2004. № 2. С. 5—10.
2. Витязь П. А., Голубцова Е. С., Гречихин Л. И. // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2004. № 3. С. 5—11.
3. Горелик С. С., Скаков Ю. А., Расторгуев Л. Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М., 1994.

P. A. VITYAS, E. S. GOLUBTSOVA, L. I. GRETCHIKHIN

THE FORMATION MECHANISM OF NANOSTRUCTURE CERAMICS BASED ON SILICON NITRIDE. III. EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS OF FORMATION MECHANISM OF THE NANOCERAMICS ON THE SILICON NITRIDE BASE

Summary

The investigations of density and microhardness for different samples of silicon nitride in relation to particle size of initial powders and $MoSi_2$ content have been conducted.

It is determined the microhardness $MoSi_2$ content relationship under 20 °C and different temperatures of thermal shock. X-ray patterns of the pressed and sintered samples of silicon nitride ceramics were analyzed.

It is studied the change in character of X-ray patterns for silicon nitride ceramics according to $MoSi_2$ content and thermal shock temperatures.