

УДК 539.4.015.1–033.7

**МИКРОСТРУКТУРА И СОСТАВ ФОРМИРУЮЩИХСЯ ФАЗ ПРИ РЕАКЦИОННОМ
СПЕКАНИИ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ, АРМИРОВАННОЙ
ГРАФИТОВЫМ ВОЛОКНОМ**

Н.К. Касмамытов, К.А. Ласанху, М. Имаев, Н.Ю. Пархимович

Исследована микроструктура и состав фаз реакционно-спеченной композиционной керамики, армированной графитовым волокном.

Ключевые слова: керамика; нитрид кремния; микроструктура; микрорентгеноспектральный анализ; графитовое волокно.

**MICROSTRUCTURE AND STRUCTURE OF THE FORMED PHASES AT REACTIONARY
AGGLOMERATION OF THE COMPOSITE CERAMICS REINFORCED BY GRAPHITE FIBER**

N.K. Kasmamytov, K.A. Lasankhu, M. Imayev, N.Yu. Parchimovich

The microstructure and structure of phases of the reactionary baked composite ceramics reinforced by graphite fiber is investigated.

Key words: ceramics; silicon nitride; microstructure; microprobe analysis; graphite fiber.

Керамические композиционные материалы (ККМ) с нитридкремниевой матрицей, армированные графитовым волокном (ГВ), практически не изучены, отсутствуют и какие-либо данные о технологии получения, составе, микроструктуре и свойствах этих материалов. В работах [1–4] были рассмотрены ККМ на основе нитрида кремния, которые обладают широким спектром повышенных функциональных свойств. Однако ККМ имеют ряд недостатков – высокую хрупкость, низкую прочность на растяжение. Для устранения этих недостатков нами была предпринята попытка изменить состав ККМ путем дополнительного введения в нитридкремниевую матрицу высокопрочного графитового волокна. В качестве укрепляющего волокна использовали ГВ в виде резанных коротких графитовых нитей. ГВ так же как и нитрид кремния характеризуется низким удельным весом, высокой термо- и коррозионной стойкостью, низким температурным коэффициентом расширения, химической инертностью к кислотам и щелочам.

Известно, что прочность ГВ составляет 28 ГН/м² [9–11]. Можно предположить, что после реакционного спекания КМ с графитовым волокном при температуре $T = 1320$ °С (24 ч) прочность ГВ снизится или останется на прежнем уровне.

Очевидно, что функциональные свойства и термомеханические характеристики ККМ на основе нитрида кремния, армированные ГВ, будут зависеть от особенностей формирования микроструктуры в процессе высокотемпературного реакционного синтеза. В этой связи были изучены особенности структурообразования ККМ с учетом влияния ГВ на процессы реакционного спекания. В частности, формирование границы раздела волокно-матрица, характер распределения и ориентация графитовых волокон в матрице нитрида кремния, наличие химической связи между волокном и основной матрицей, возможность диффузионного растворения волокна в кристаллическую матрицу нитрида кремния и др.

Цель настоящей работы – исследование особенностей формирования микроструктуры ККМ, армированного ГВ методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МА).

Для этого были изготовлены три партии опытных образцов ККМ, отличающиеся процентным содержанием ГВ 3, 5 и 10 % (масс.) методом реакционного спекания в газовой среде азота. Синтез ККМ с ГВ осуществляли по ранее разработанной технологии [2]. Следует отметить, что заключи-

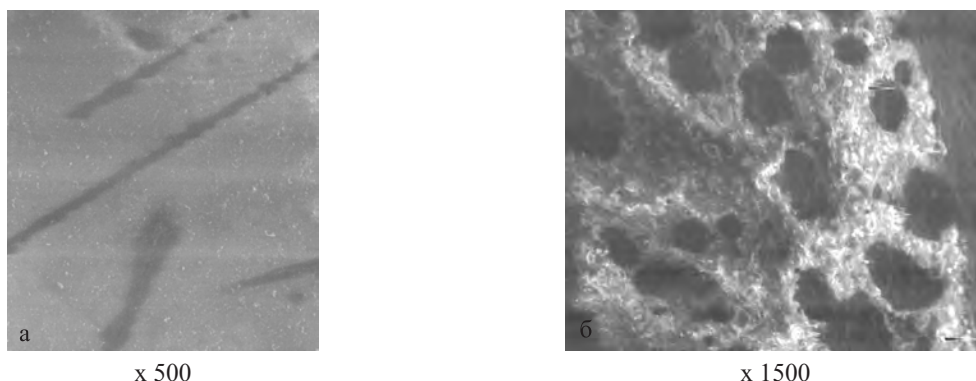


Рисунок 1 – Микроструктура реакционно-спеченного ККМ, армированная ГВ, спеченная при температуре спекания $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (24 ч):
а – микроучасток со шлифа, б – микроучасток с излома

тельная операция – реакционное спекание опытных образцов ККМ с ГВ, осуществлялось при рабочей температуре $1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 часов. Синтезированные опытные образцы ККМ с ГВ были получены в виде прутков квадратного сечения $5 \times 5 \times 45\text{ мм}$. Пруток перед просмотром в РЭМ и МА подвергали механическому излому на маленькие образцы-сколы длиной 4–8 мм. Сколотые ККМ с ГВ устанавливали на рабочий столик РЭМ для изучения микроструктуры поверхности излома. Введение в микроструктуру ККМ графитового волокна практически не изменило ее электропроводящие свойства. ККМ с ГВ практически не пропускают электрического тока. Для того чтобы опытные ККМ ГВ стали электропроводящими, на рабочую поверхность стекла напыляли тонкий слой токопроводящего сплава Au-Pd с помощью вакуумной установки ВУП-4 по заданному режиму: $I = 5\text{ мА}$, $U = 1,4\text{ кВ}$ при двух временах выдержках: $t = 1,75$ и $t = 4\text{ мин}$. Сколотые образцы с токопроводящим слоем Au-Pd закрепляли на столик РЭМ с помощью токопроводящего скотча на графитовой основе, на исследуемую поверхность образца наклеивалась узкая полоска токопроводящего скотча. В результате на мониторе РЭМ была получена стабильная и качественная картина микроструктуры ККМ ГВ, что позволило провести локальные микрорентгеноспектральные исследования с поверхности стекла.

На рисунке 1, а, б представлена микроструктура реакционно-спеченного ККМ с ГВ, полученная на РЭМ–BS-300. На рисунке видно, что микроструктура состоит из “серой” матрицы нитрида кремния, в которой имеются фазы в виде прямых линий и овальных точек “темного” цвета различных размеров.

Темная фаза представляет собой графитовые волокна, которые вкраплены в объем кристаллической матрицы нитрида кремния опытного образ-

ца. Микроструктурные исследования полей шлифов и изломов ККМ ГВ позволяют утверждать, что графитовые волокна распределены довольно однородно и равномерно и ориентированы в объеме кристаллической матрицы нитрида кремния во всех направлениях, как вдоль поверхности шлифа (параллельно), так и перпендикулярно поверхности шлифа, а также под различными углами к поверхности шлифа. На рисунке 1 б показана микрофотография излома отдельного микроучастка ККМ с ГВ, где имеется “колония” ГВ в поперечном изломе, причем видно, что графитовые волокна имеют различные размеры поперечного сечения. Отметим, что при данных температурах ($1200\text{--}1320\text{ }^{\circ}\text{C}$) реакционного спекания графитовое волокно не растворяется в матрице нитрида кремния, а остается в виде отдельной фазы (темного контраста), но при этом имеется удовлетворительное “смачивание” с матрицей нитрида кремния. На границах раздела между ГВ и матрицей нитрида кремния при данных режимах спекания не обнаруживаются и заметные дефекты микроструктуры в виде раковин, пор и трещин.

Микрорентгеноспектральные исследования были проведены в лаборатории электронной микроскопии Института проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук (г. Уфа), где имеется РЭМ с приставкой микрорентгеноспектрального анализатора с высокой разрешающей способностью.

Микрорентгеноспектральный анализ показал наличие в кристаллической матрице ККМ с ГВ следующие основные химические элементы: азот, кислород, кремний и ГВ. Результаты МА позволяют утверждать, что кристаллическая матрица реакционно-спеченного ККМ с ГВ состоит из следующих основных фаз: нитрида кремния, оксинитрида кремния с включениями Al_2O_3 и ГВ.

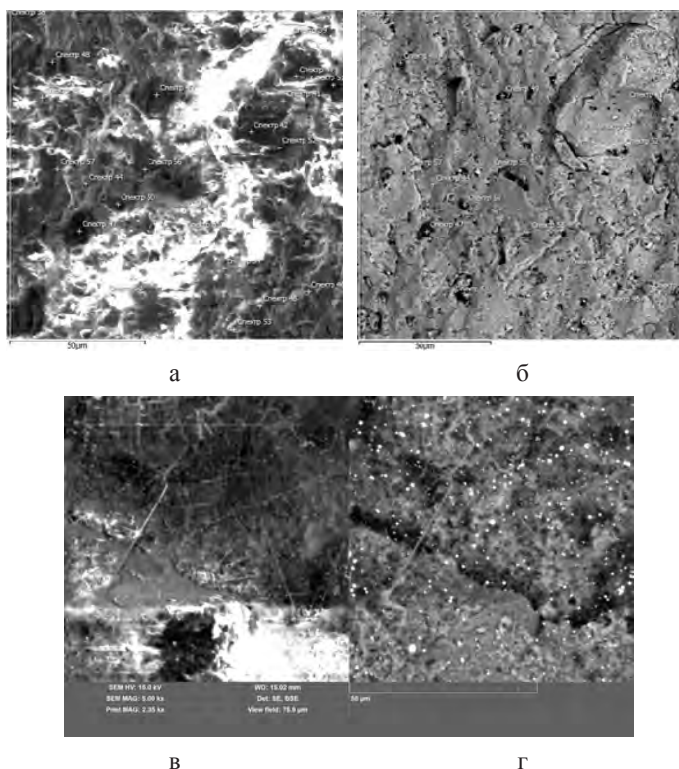


Рисунок 2 – Микроструктура ККМ с ГВ, реакционно-спеченный при температуре 1320 °С – 24 ч.:
а, б – снимок у края поверхности образца; в, г – снимок в центре поверхности образца

На отдельных элементах структуры ККМ ГВ заметно возрастает процентное содержание металлов Ni, Al, Fe (от 1 до 8 % масс.) и кислорода, что соответствует различным оксидным соединениям этих металлов. В кристаллической матрице ККМ с ГВ были обнаружены примеси атомов Ca, Pd, Au, содержание которых колеблется от 0,01–0,7 % (масс.). На рисунке 2 а, б показаны характерные микроструктуры реакционно-спеченных ККМ с ГВ: а – отснятые у края поверхности образца, б – отснятые в центральной части образца. Видно, что в центральных областях внутри объема образца ККМ с ГВ даже при небольших увеличениях видны ультрамикрокристаллы нитрида кремния различной морфологии как прямолинейной, так и неправильной криволинейной формы, различных размеров по толщине и длине. Данные МА исследований (таблица 1) позволяют основную часть кристаллической матрицы ККМ с ГВ можно идентифицировать как нитрид и оксинитрид кремния.

В работах [2, 5] были получены аналогичные результаты по фазовому составу ККМ. На рисунке 2, б видно, что у края образцов ККМ с ГВ кристаллы нитрида кремния формируются в близлежащих

плоскостях у боковой поверхности образца в виде коротких кристаллов нитрида кремния слегка неправильной, близкой к равноосной форме, хотя имеются и слегка вытянутые кристаллы (рисунок 2, а).

В работах [4, 12] было установлено, что пористость в близлежащих параллельных плоскостях у края поверхности ККМ меньше, чем в центре образцов, и соответственно плотность выше в областях у поверхности реакционно-спеченных образцов ККМ, по отношению к его центральной части.

В кристаллической матрице ККМ отчетливо видно наличие в микроструктуре ККМ армирующей фазы – графитовых волокон в виде частиц темного контраста (рисунок 3, а), полученных при BSE-съемке на РЭМ). Результаты МА на химический состав частиц темного контраста (таблица 1, спектры № 47–51) показывают, что это графитовое волокно. Хотя в отдельных ГВ имеется повышенное содержание азота до 4–5 %, но это следует связывать с диффузией атомов азота в ГВ в процессе реакционного спекания. Графитовое волокно относительно равномерно распределено в микроструктуре ККМ ГВ.

Следует отметить, что формирование кристаллической матрицы микроструктуры нитрида и оксинитрида кремния в ККМ с ГВ для данных состава

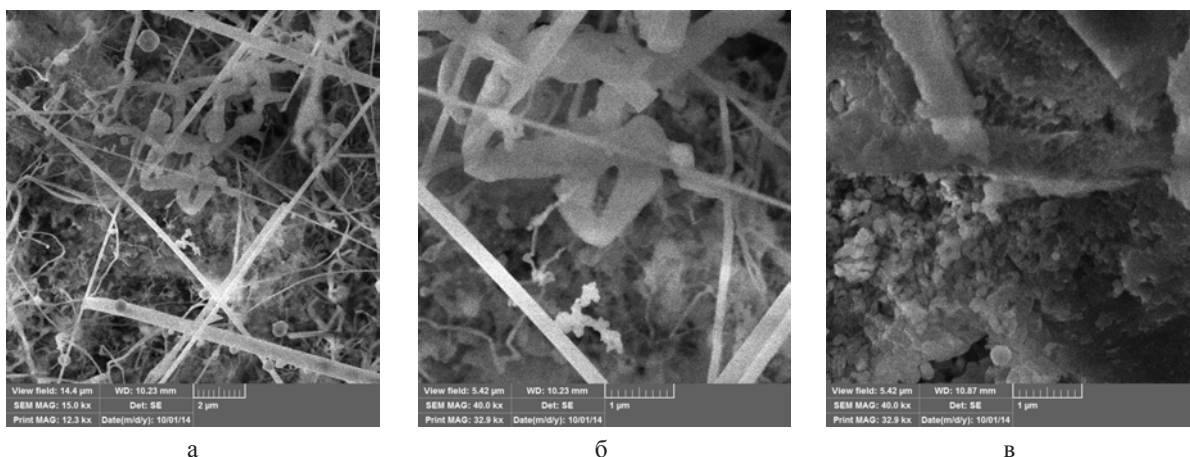


Рисунок 3 – Микроструктуры ККМ с ГВ при различном увеличении, спеченные при температуре 1320 °С (24 ч): а, б – снимки, сделанные с центральной части образца; в – снимок, сделанный у края поверхности образца

вов ГВ 2, 5 и 10 % принципиально не отличается от образования нитрида и оксинитрида кремния в обычных нитридкремниевых ККМ без армирования графитовым волокном. Можно предположить, что увеличение процентного содержания ГВ более 10 % в ККМ определенным образом будет влиять на кинетику реакционного спекания этих материалов, на размеры нитевидных кристаллов нитрида кремния, а также на их морфологию. Для выявления этих особенностей требуются дополнительные исследования.

На рисунке 3, а–в приведены микроструктуры с различных последовательных участков поверхности сколотого образца ККМ с ГВ, спеченных при температуре 1320 °С (24 ч) при большом увеличении. Видно, что синтезированная кристаллическая матрица нитрида кремния состоит из “леса” хаотично направленных нитевидных кристаллов нитрида кремния и оксинитрида кремния различной морфологии (снимок с центральной части образца ККМ ГВ – рисунок 3, а, б).

Видно, что нитевидные кристаллы имеют прямолинейную и криволинейную формы различных размеров, как по ширине, так и по длине нитевидного кристалла. Это объясняется тем, что процесс реакционного синтеза кристаллов начинается с температуры 1200 °С, и заканчивается при температуре 1320 °С. Рост кристаллов нитрида кремния и особенности морфологии их формирования (размера и форм) рассмотрены в [2, 12]. Следует отметить, что у краев поверхности образцов плотность кристаллической матрицы (рисунок 3, в) заметно выше, чем в центральных частях образца (рисунок 3, а, б). Основная масса кристаллов у поверхности образца близка к равноосной форме кристаллов в виде “шестигранников” гексагональной и неправильной овальной формы размерами 0,1–3 мкм.

Наряду с этим, в микроструктуре ККМ ГВ также формируются вытянутые “плоские кристаллы” определенной толщины в виде конгломератов, которые в свою очередь состоят из более мелких равноосных кристаллов неправильной и овальной формы размерами порядка 0,01–1 мкм (см. рисунок 3, в). Видно, что кристаллы-конгломераты имеют более плотную структуру по сравнению с центральной частью образца, и состоят из очень мелких нано- и ультраразмерных кристалликов.

На рисунке 4 показана тонкая микроструктура одного из участков кристаллической матрицы ККМ, армированной ГВ, произведен МА отдельных элементов этой микроструктуры (таблица 2). На рисунке 4 видно, что в кристаллической матрице имеются светлые фазы (кристаллики) округлой и овальной формы, в отдельных случаях они неправильной формы.

Эти кристаллики связаны с нитевидными кристаллами (как с прямолинейной, так и с кри-

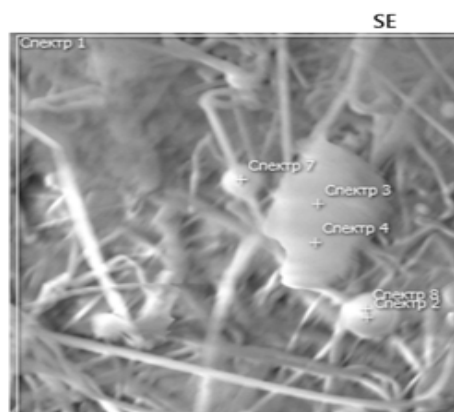


Рисунок 4 – Тонкая микроструктура ККМ с ГВ, спеченная при 1320 °С (24 ч)

Таблица 1 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа ККМ с ГВ спеченные при температуре 1320 °С (24 ч)

№ спектра	C	N	O	Al	Si	Fe	Ni
38	12,14	26,53	30,88	3,62	26,37	0,07	0,40
39	3,61	24,64	33,97	18,01	18,92	0,14	0,71
40	2,76	20,31	36,42	22,93	17,04	0,10	0,43
41	2,77	2,09	65,87	28,09	1,08	0,04	0,05
42	2,11	1,31	64,14	32,19	0,20	0,00	0,05
43	3,55	30,30	34,96	11,28	19,85	0,01	0,06
44	4,71	22,98	42,27	10,74	18,59	0,12	0,61
45	3,10	10,29	59,47	22,22	4,87	0,01	0,05
46	2,96	11,08	55,19	24,94	5,73	0,02	0,07
47	96,45	1,25	1,45	0,04	0,69	0,03	0,10
48	89,62	4,28	2,61	0,13	3,34	0,00	0,02
49	93,76	2,38	2,16	0,06	1,28	0,07	0,29
50	96,52	0,89	1,16	0,07	1,32	0,00	0,04
51	87,24	6,02	3,32	0,60	2,64	0,02	0,15
52	55,15	21,03	15,87	0,30	7,56	0,01	0,08
53	61,44	21,75	9,56	0,14	6,86	0,04	0,21
54	4,88	29,04	27,10	1,80	36,54	0,13	0,52
55	28,53	29,55	23,23	0,76	17,87	0,00	0,05
56	2,28	1,60	66,73	0,05	29,18	0,05	0,10
57	4,27	34,27	28,56	1,00	31,67	0,02	0,20
58	5,89	34,64	22,84	0,79	35,54	0,03	0,26

Таблица 2 – Результаты локального микрорентгеноспектрального анализа реакционно спеченного ККМ с ГВ

№ спектра	C	N	O	Al	Si	Ca	Fe	Ni	Pd	Au
1	0,00	28,48	25,34	1,70	40,78	0,20	0,46	2,27	0,22	0,55
2		17,11	12,67	0,92	28,71		7,33	32,52	0,18	0,55
3		28,26	23,42	0,67	45,59		0,27	0,97	0,21	0,60
4	0,00	28,08	24,89	0,84	44,67			0,63	0,21	0,68
5	0,00	32,33	32,76	1,36	31,21	0,11	0,21	0,99	0,26	0,75
6	0,00	33,31	33,81	1,28	29,77	0,12	0,22	0,81	0,18	0,50
7		34,97	24,50	1,14	30,10		1,47	6,88	0,25	0,69
8	0,00	17,30	14,34	1,15	32,65		6,34	27,50	0,16	0,56

волинейной формы), и по химическому составу их можно отнести к кристаллам оксинитрида кремния. Локальный спектр МА, произведенный с нитевидного кристалла (рисунок 4, спектр № 6) аналогичен по химическому составу оксинитриду кремния.

Анализ микроструктуры ККМ ГВ показывает, что кристаллическая матрица керамокомпозиционного материала ККМ ГВ преимущественно состоит из оксинитрида кремния и частично из нитрида и карбонитрида кремния, при этом наблюдаются отдельные области кристаллической матрицы. По химическому составу их можно отнести так называемому сиалону (Si-Al-O-N) [7]. Таким образом, можно утверждать, что при реакционном спека-

нии ККМ ГВ формируется сложная и многофазная кристаллическая матрица, состоящая из нитрида кремния, оксинитрида и карбонитрида кремния переменной состава.

Можно предположить, что отдельные атомы кристаллической матрицы N, O и Si замещены атомами примесных элементов: Ni, Al, Fe, Ca, Pd и Au. Вопрос, какие атомы кристаллической матрицы замещены и какими атомами примеси, в данной статье не рассматривается.

Таким образом, можно сделать вывод, что при реакционном спекании ККМ ГВ формируется многофазная кристаллическая матрица с равномерно распределенной армирующей фазой в виде графитового волокна. Исследования с помощью

РЭМ и МА позволяют классифицировать исследуемый материал как новый керамокомпозиционный материал с оксинитридокремниевой матрицей, армированный ГВ.

Кристаллическая матрица связана “лесом” нано- и ультранитевидных кристаллов нитрида и оксинитрида кремния, а также ГВ, которые приводят к повышенным функциональным свойствам, таким как: твердость, термостойкость, окислостойкость, низкий удельный вес, высокая коррозионная стойкость, низкий температурный коэффициент расширения, химическая инертность к кислотам и щелочам, высокое сопротивление к термоудару, хорошая теплопроводность, неизменная прочность при высоких температурах, стойкость к воздействию расплавов Au, Ag, Al, Mg, Zn, Pb [3, 8–11].

Литература

1. *Касмамытов Н.К.* Утилизация отходов кремниевого производства: технология, керамика, структура, свойства, применение / Н.К. Касмамытов. Бишкек: Белек-принт, 2010. 236 с.
2. *Касмамытов Н.К.* Структурообразование керамокомпозиционного материала на основе нитрида кремния / Н.К. Касмамытов. Бишкек, 2011. 100 с.
3. *Ласанху К.А., Касмамытов Н.К.* Структура и физико-химические свойства нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов / К.А. Ласанху, Н.К. Касмамытов // Матер. VIII межд. конф. “Перспективы технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов”. Алматы: КазНУ им Аль-Фараби, 9–10 июня, 2011. С. 249–254.
4. *Касмамытов Н.К., Макарова С.В., Гудимов Н.В., Жангараев А.Ж.* Особенности поровой структуры в нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалах / Н.К. Касмамытов, С.В. Макарова, Н.В. Гудимов, А.Ж. Жангараев // Ж. Физика ИФТПиМ НАН КР. 2010. № 1. С. 96–100.
5. *Касмамытов Н.К., Макаров В.П.* Кыргызская керамика на основе местного сырья / Н.К. Касмамытов, В.П. Макаров. Бишкек: Изд-во КРСУ, 2014. С. 62–112.
6. *Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. М.: Высшая школа, 1981. 398 с.
7. *Юрьева Э.И., Ивановский А.Л.* Химическая связь и электронное строение орторомбических силана и оксинитрида кремния с примесями замещения (С, Al, Ga, Be, Mg) / Э.И. Юрьева, А.Л. Ивановский // Структурная химия. 2000. Т. 41. № 4. С. 687–694.
8. *Ивановский А.Л., Швейкин Г.П.* Квантовая химия в материаловедении: неметаллические тугоплавкие соединения и неметаллическая керамика / А.Л. Ивановский, Г.П. Швейкин. Екатеринбург, 2000. 196 с.
9. *Андриевский Р.А.* Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский // Успехи химии. 1994. № 63 (5). С. 431–448.
10. *Викулин В.В.* Влияние добавок на механизм синтеза и свойства реакционносвязанного нитрида кремния / В.В. Викулин // Перспективные материалы. 2007. № 5. С. 12–15.
11. *Андриевский Р.А.* Нитрид кремния синтез и свойства / Р.А. Андриевский // Успехи химии. 1995. № 64 (4). С. 311–329.
12. *Касмамытов Н.К.* Получение, структурообразование и свойства нано- и ультраструктурированных керамокомпозиционных материалов: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Н.К. Касмамытов. Бишкек, 2011. 253 с.