

УДК 661.571.1:539.26:53.086:539.5

**А.И. Быков, Н.И. Даниленко, Л.А. Клочков, О.Ф. Пилипчук,
А.В. Рагуля, П.М. Силенко**Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

ОДНОМЕРНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ Si_3N_4 И КРИТЕРИЙ ФОРМИРОВАНИЯ С ИХ УЧАСТИЕМ ПОРИСТЫХ ТЕЛ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО СПЕКАНИЯ

Ключевые слова: нановолокна, наностержни, нитрид кремния, формирование пористого тела

Методами электронной микроскопии и рентгеновского анализа исследованы нановолокна, синтезированные в ИПМ НАН Украины, и наностержни из коммерческой партии фирмы "NanoAstor Inc" США. Показаны отличия названных материалов. Нановолокна имеют диаметр до 100 нм при длине, достигающей десятков микрон. Характерным для наностержней является наличие частиц с диаметром, лежащим в субмикронном диапазоне, и частиц равноосной формы. Формование материалов с использованием сжимающих напряжений до 1 ГПа позволяет достичь преимущественной пространственной ориентации частиц параллельно формообразующей плоскости. При этом на дифрактограмме образца наблюдается рост интенсивности отражения (200). На основе полученного эффекта предложено использование механических методов формования пористого тела для последующего спекания при введении в его состав названных наноматериалов.

Введение

Изделия из керамики привлекают конструкторов благодаря ее высокой температурной стойкости по сравнению с традиционными материалами — металлами. В то же время она имеет и существенный недостаток — высокую хрупкость. Для оптимизации физико-механических свойств керамики необходимо увеличить ее трещиностойкость и прочность на изгиб. Как известно, эффективным путем повышения указанных характеристик служит формирование в объеме поликристаллического спеченного материала удлиненных зерен [1–3]. Такую структуру можно получить как в процессе спекания, так и введением удлиненных частиц в исходную пористую заготовку. Пример первого случая — образование удлиненных зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ при спекании композита на основе исходного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. При высокотемпературной изотермической выдержке в процессе спекания происходит переход $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, в результате которого формируются неравноосные зерна. Во втором случае необходимо сформировать исходное пористое тело с заданным размещением удлиненных частиц в его объеме. Условия получения такого тела зависят от формы удлиненных частиц, так как нитрид кремния обладает высокими прочностными свойствами, в том числе модулем упругости. Ука-

© А.И. БЫКОВ, Н.И. ДАНИЛЕНКО,
Л.А. КЛОЧКОВ, О.Ф. ПИЛИПЧУК,
А.В. РАГУЛЯ, П.М. СИЛЕНКО, 2009

занные характеристики являются определяющими независимо от методов получения пористой заготовки, среди которых можно отметить две основные группы — механические (прессование, экструзия, прокатка) и электрофизические. В данной работе рассмотрены особенности поведения наноструктур двух типов: на основе нановолокон Si_3N_4 , синтезированных в ИПМ НАН Украины, и наностержней из коммерческого продукта фирмы “NanoAmor Inc” (США). Нановолокна получали путем азотирования порошка кремния аммиаком в проточном кварцевом реакторе, помещенном в трубчатую печь. В качестве катализатора использовали порошок железа. Азотирование проводили при температуре 1360–1380 °С в течение 1 ч. Такие параметры процесса обеспечивают получение нановолокон диаметром 80–100 нм. Второй тип материала, в основном в виде наностержней диаметром до 100 нм и длиной до 800 нм содержит, согласно данным фирмы-производителя, 100 % $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Методы исследований и эксперимента

Исследование материалов проведено с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М, оснащенного трубкой с медным анодом, никелевым фильтром и устройством цифровой регистрации дифракционной картины. При обычном методе приготовления препарата для рентгеновского анализа наноструктурный материал размещали в рабочем объеме кюветы для исследуемых порошков с помощью шпателя и с использованием клеящего вещества, которое

не дает дополнительных линий на дифрактограмме. Формование исходных материалов проводили с помощью механического воздействия в пресс-форме “поршень — цилиндр”. Таким образом получали цилиндрические образцы диаметром 6 мм и толщиной 2 мм в условиях одноосного прессования при давлениях до 1 ГПа. Формование проводилось без применения каких-либо пластифицирующих добавок. Электронно-микроскопические исследования выполнены с помощью микроскопа высокого разрешения JEM-2100 С.

Результаты эксперимента и обсуждение

Результаты электронно-микроскопических исследований на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) и трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ) нановолокон Si_3N_4 представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, нановолокна достаточно длинные (десятки микрометров), в большинстве случаев изогнутые, их диаметр составляет 80–100 нм. ТЕМ-изображение волокон свидетельствует о том, что они имеют небольшой разброс по диаметру. Расшифровка электронограммы показала, что основной фазой продуктов синтеза является $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

При использовании обычного метода подготовки образца нановолокон для рентгенофазового анализа дифракционную картину получить не удалось. Очевидно, это связано с недостаточной плотностью материала в отражающей плоскости подготовленного препарата. Дифрактограмма образца, сформованного одноосным

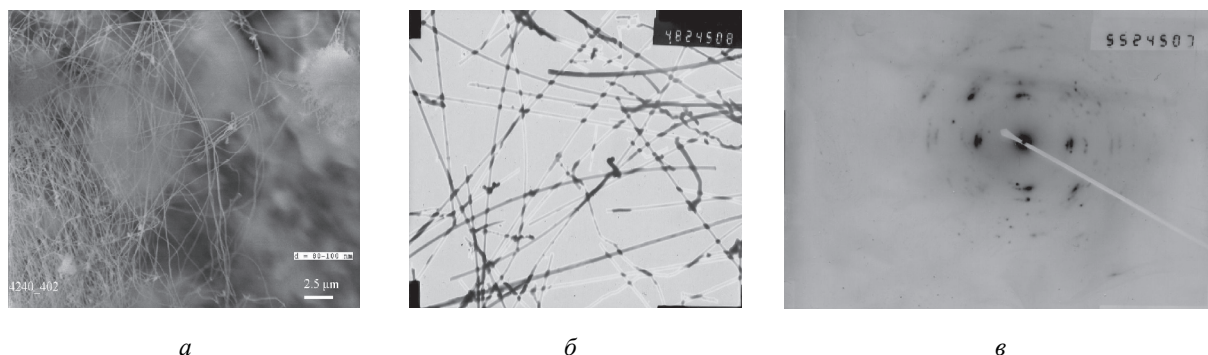


Рис. 1. Нановолокна Si_3N_4 : изображение, полученное методом СЭМ (а), методом ТЭМ (б), электронограмма (в)

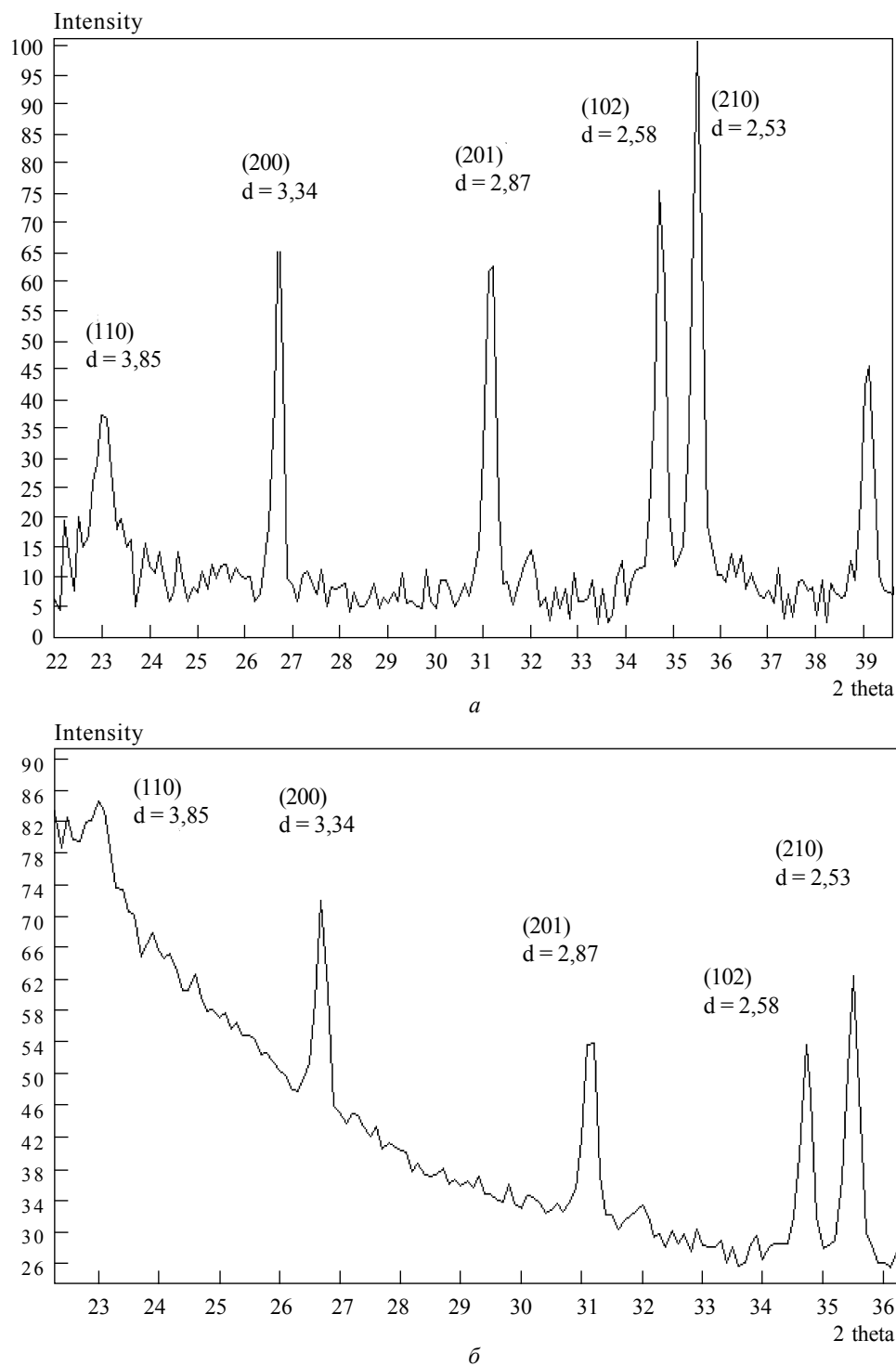


Рис. 2. Фрагменты дифракционных картин нановолокон Si_3N_4 , сформированных одноосным прессованием при давлении 0,9 ГПа: сглаженный фон от аморфной составляющей (а); исходная картина (б)

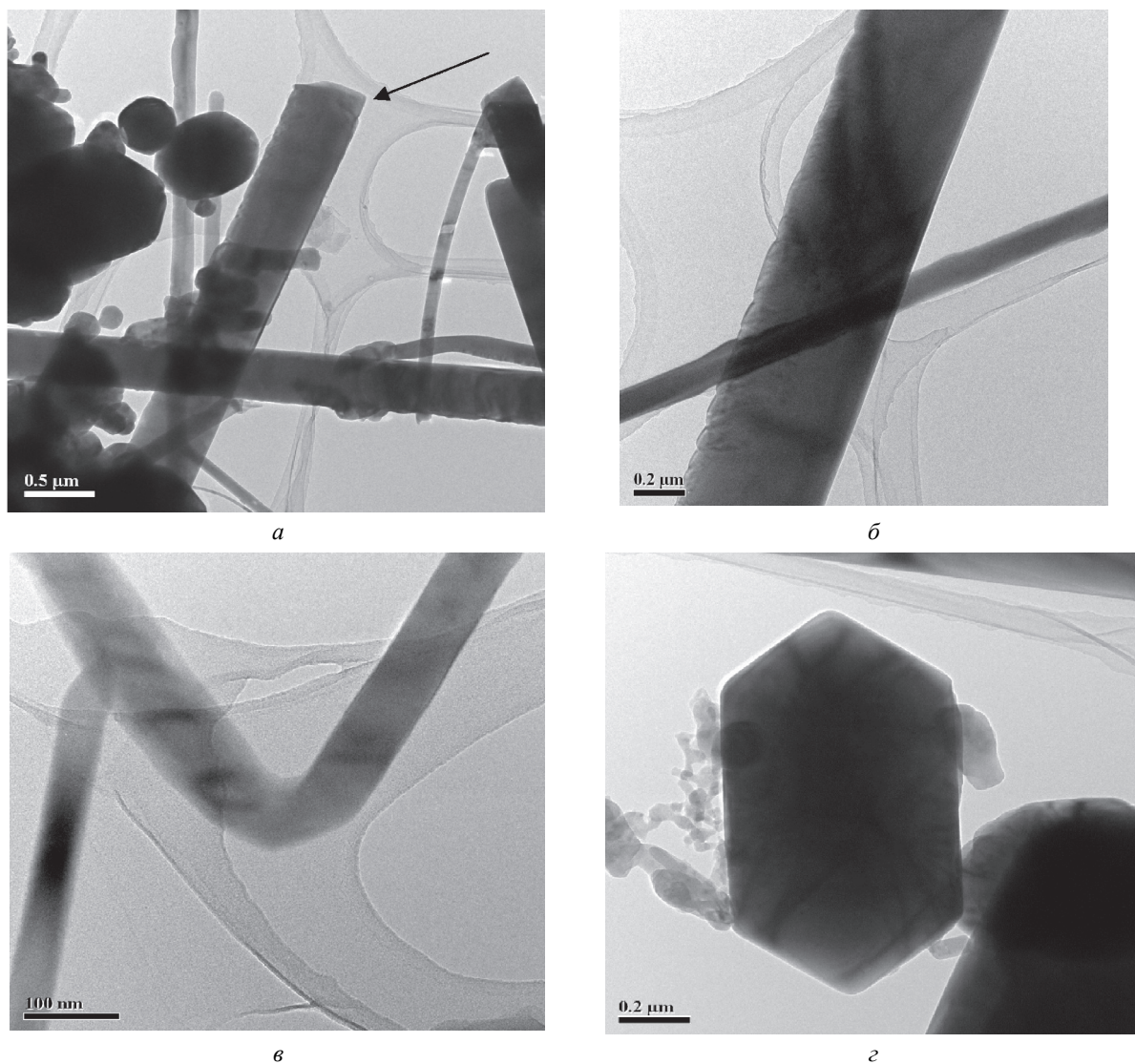


Рис. 3. ТЭМ-изображения наноматериала “NanoAmor Inc”: наностержни правильной формы, стрелкой обозначена частица с диаметром субмикронного диапазона (а, б); изогнутая частица (в); частица, близкая по форме к равноосной (г)

прессованием, свидетельствует о наличии в материале кристаллического α - Si_3N_4 и аморфной фазы (рис. 2). Важным отличием полученных дифрактограмм является значительное увеличение интенсивности отражения (200), которое, как известно из работы [4], должно составлять 30% относительно отражения плоскости (210). Такой эффект можно объяснить ук-

ладкой наночастиц параллельно формирующей поверхности. При этом следует отметить, что исследуемые нановолокна имеют определенную кристаллографическую ориентацию — при синтезе они растут в направлении плоскости (200).

Как показали электронно-микроскопические исследования, в составе наноматериала фирмы “NanoAmor Inc” имеются и субмикронные час-

тицы. Его характерной особенностью является также наличие равноосных частиц (рис. 3). Их размеры могут достигать 500 нм. У наностержней в основном правильная форма (рис. 3а, б), а частицы, близкие по форме к равноосным, имеют определенную огранку.

В отличие от нановолокон, продукт фирмы “NanoAmor Inc” позволяет получить дифрактограмму при обычной методике приготовления препарата для рентгенофазового анализа. Сглаживание шпателем поверхности пластичного материала (наностержни с добавлением пластификатора) для получения плоскости отражения не ориентирует частицы. Однако плотность материала в поверхностном слое препарата, который участвует в процессе формирования дифракционной картины, вполне достаточна. Дифрактограммы демонстрируют стандартные соотношения интенсивностей отражений порошковой дифракционной картины $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рис. 4а), при этом соотношение $I_{(110)}/I_{(200)}$ примерно соответствует единице. Одноосное прессование сухого материала уже при давлении 0,6 ГПа позволяет получить преимущественную ориентацию одномерных частиц. При этом изменяется соотношение интенсивностей отражений — $I_{(110)}/I_{(200)}$ становится меньше единицы (рис. 4б). Полученный результат можно объяснить, опираясь на эффект, выявленный при формировании нановолокон. В продукте “NanoAmor Inc” имеется достаточно большое количество равноосных частиц, которые способствуют получению достаточной плотности материала при стандартной методике приготовления образца. Однако в эффекте формирования преимущественной кристаллографической ориентации основную роль играют одномерные (стержнеобразные) частицы, как и в случае формирования нановолокон.

Полученные результаты могут служить основой при разработке процессов формирования заготовок для последующего спекания различными методами. Одним из ярких примеров возможностей формирования объемного тела с определенной ориентацией структурных составляющих является процесс экструзии (рис. 5). На рисунке приведена картина искажения координатной сетки [5], нанесенной на диаметрально

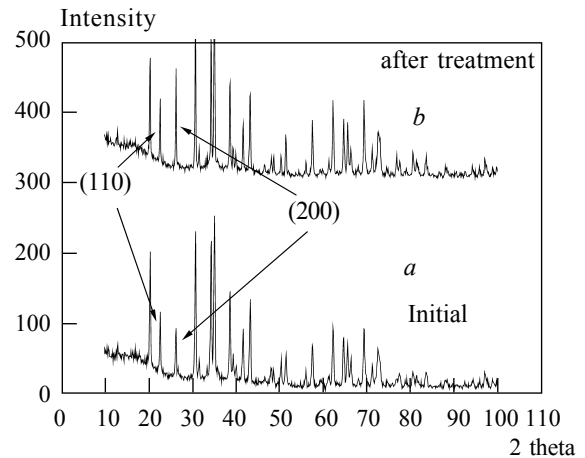


Рис. 4. Фрагменты дифракционных картин материала “NanoAmor Inc”: исходный материал, препарат подготовлен по стандартному методу (а); материал после одноосного прессования (б)

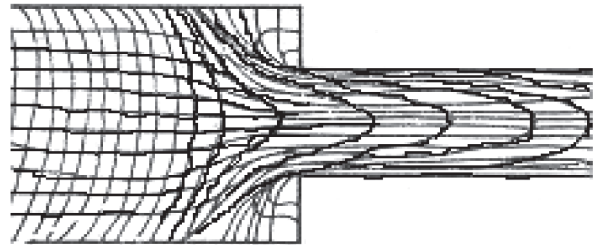


Рис. 5. Типичная картина искажения координатной сетки при экструзии пластичного материала

плоскость цилиндрического образца, полученная при экструзии пластичного материала. Степень ориентации структурных составляющих определяется в основном степенью деформации, граничными условиями на поверхности фильеры и вязкостью экструдированной среды. Вытяжка является главным критерием получения ориентированной структуры; его можно представить как L_0/L и 4, или R_0/R и 2.

Выводы

1. При одноосном сжатии нановолокон и наностержней нитрида кремния наблюдается преимущественная кристаллографическая ориентация материала по плоскости (200), возникающая в процессе укладки одномерных наноструктур-

ных составляющих материала в плоскости, параллельной формообразующей поверхности.

2. Материал производства фирмы “NanoAmor Inc” (США) имеет в своем составе равноосные наночастицы и частицы с размерами субмикронного диапазона, что обеспечивает более плотную по сравнению с нановолокнами упаковку его составляющих частиц в одинаковых условиях формирования пористого объемного тела.

3. Установленный эффект ориентации можно реализовать, например, в процессе экструзии пластичного материала на основе одномерных наноструктур нитрида кремния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований Украины, МОН Украины (проект № Ф 29.2/013).

Методами електронної мікроскопії та рентгенівського аналізу досліджено нановолокна, синтезовані в ІПМ НАН України, й нанострижні з комерційної партії фірми “NanoAmor Inc” США. Показано відмінності зазначених матеріалів. Нановолокна мають діаметр до 100 нм за довжини, що сягає десятків мікронів. Характерною для нанострижнів є наявність частинок із діаметром субмікронного діапазону та частинок рівновісної форми. Формування матеріалів із використанням стискувальних напружень до 1 Гпа дає змогу досягти переважної просторової орієнтації частинок паралельно формотвірній площині. При цьому на дифрактограмі зразка спостерігається зростання інтенсивності відбиття (200). На основі отриманого ефекту за-

пропоновано використання механічних методів формування пористого тіла для подальшого спікання при введенні до його складу зазначених наноматеріалів.

Ключові слова: нановолокна, нанострижні, нітрид кремнію, формування пористого тіла

Nanowires, synthesized in IPMS of NAS of Ukraine and nanorods from commercial party of USA “NanoAmor Inc” firm, was investigated by the X-ray, TEM and SEM methods. The features of the mentioned materials are revealed. Nanowires have a diameter to 100 nm at length, arriving at ten of microns. The presence of particles with a diameter, lying in a submicrometer range and equiaxial particles is characteristic for nanorods material. Shaping of materials with the using of compressing stress up to 1 GPa allows to attain the primary spacial orientation of particles – parallel to the shape-generating plane. Here the growth of (200) reflection intensity on the diffractogram of treated material was observed. On the basis of the obtained effect the using of mechanical methods for porous body shaping for subsequent sintering is offered at introduction to his composition of the mentioned nanomaterials.

Key words: nanowires, nanorods, silicon nitride, porous green body formation

1. Gnesin G.G., Yaroshenko V.P. Structure and characteristics of Si_3N_4 -based cutting tools. Proceedings of Silicon Nitride-93, Stuttgart, Germany, 1993, Adersmansdorf Trans-Tech. Publ., Switzerland, p. 737.
2. Strengthening of silicon carbide ceramics by surface nitridation during hot isostatic pressing / J. Dongliang, S. Jihong, T. Shouhong, P. Greil // J. Amer. Ceram. Soc. — 1992. — V. 75, № 9. — P. 2586–2589.
3. ASTM Diffraction data file, 1990.
4. Грозов Н.П. Теория обработки металлов давлением. — М.: Металлургия, 1978.