ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1979

Seria: HUTNICTWO z. 19 Nr kol. 607

Janusz GAJDA, Aleksander SMOLIŃSKI,
Antoni WŁOSZEK

Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska

KINETYKA TWORZENIA Si_3N_4 ORAZ MOŻLIWOŚCI TECHNICZNEGO JEGO WYKORZYSTANIA

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań kinetyki tworzenia się azotku krzemu. Wyznaczono stopień przereagowania w zależności od podstawowych parametrów procesu azotowania oraz najważniejsze wielkości kinetyczne reakcji tworzenia Si_3N_4. Przedstawiono również mechanizm powstawania odmiany α azotku krzemu. Ponadto omówiono różnorodne możliwości zastosowania azotku krzemu w technice w aspekcie jego własności fizyko-chemicznych i mechanicznych.

Azotek krzemu Si_3N_4 charakteryzuje się szeregiem szczególnych własności fizykochemicznych, jak: dużą odpornością na wysokie temperatury, odpornością na wstrząsy cieplne, dobrą przewodnością cieplną, odpornością chemiczną, odpornością na ścieranie oraz małym skurczem.

Własności te stwarzają ogromne perspektywy w zastosowaniu go w wielu gałęziach przemysłu, a przede wszystkim w energetyce, lotnictwie i w hutnictwie.

W artykule przedstawiono badania kinetyki syntezy azotku krzemu drogą azotowania proszku krzemu o różnych frakcjach, w celu wyznaczenia zależności stopnia przereagowania od podstawowych parametrów procesu, takich jak:

- wielkość ziarna proszku krzemu,
- temperatury reakcji,
- czasu trwania procesu.

Badania modelowe azotowania proszku krzemu przeprowadzono w derywatografie produkcji węgierskiej w systemie F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, przez którego komorę pieca przepuszczano odtleniony azot.

W oparciu o wstępne badania procesu azotowania ustalono stałą naważkę krzemu dla wszystkich próbek, wynoszącą 760 mg, stały przepływ azotu, wynoszący 80 l/h oraz czas prowadzenia procesu, wynoszący 6 godzin.

Wszystkie badania prowadzono w zakresie temperatur 1423 - 1723 K co 50K dla technicznie czystego proszku krzemu w gatunku 97 o wielkości ziarna ø 0,056 mm, ø 0,071 mm, ø 0,10 mm, ø 0,16 mm oraz ø 0,20 mm.

Każdorazowo dojście do założonej w danej próbie temperatury azotowania wynosiło 100 min, następnie utrzymywano warunki izotermiczne przez okres 6 godzin.

Po zakończeniu procesu odczytywano derywatogramy i przeprowadzono obliczenia, w wyniku których otrzymano stopień przereagowania. Aby uniknąć wpływu czasu dojścia do temperatury prowadzenia procesu rozpatrywano tylko tę część wykresu, która odpowiadała izotermicznej reakcji azotu z krzemem.

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań odnośnie do stopnia przereagowania α, dla wszystkich badanych frakcji proszku krzemu wyznaczono parametry kinetyki, takie jak: rząd reakcji n, energię aktywacji E oraz stałą szybkość reakcji K.

Obliczeń dokonano w oparciu o równanie kinetyki podane przez Kołmogorowa - Erofiejewa [1,2]:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^n} \tag{1}$$

gdzie k i n - stałe,

przy czym n oznacza rząd reakcji.

Występująca we wzorze (1) wielkość k związana jest ze stałą szybkości reakcji K zależnością

$$K = nk^{1/n} \tag{2}$$

W pracy [3] Dwans posłużył się analogicznym równaniem do równania (1), nazwanym prawem asymptotycznej szybkości, które wprowadził w celu opisania mechanizmu tworzenia się azotku krzemu zgodnie z podanym przez siebie modelem blokujących się kanałów.

Po dokonaniu szeregu przekształceń i podstawień z wykorzystaniem równań (1) i (2) wyprowadzono zależności do obliczenia n i k.

$$n = \frac{\ln\left[\frac{\ln(1-\alpha)}{\ln(1-\alpha_o)}\right]}{\ln\frac{t}{t_o}} \tag{3}$$

gdzie: α i α_o - stopnie przereagowania po czasach t i t_o

$$K = \hat{n}\,\frac{\left[-\ln(1-\alpha)\right]^{1/n}}{t} \tag{4}$$

gdzie $\hat{n}$ - średnia wartość rzędu reakcji w danym zakresie temperaturowym.

W celu natomiast wyznaczenia wartości E posłużono się znaną zależnością:

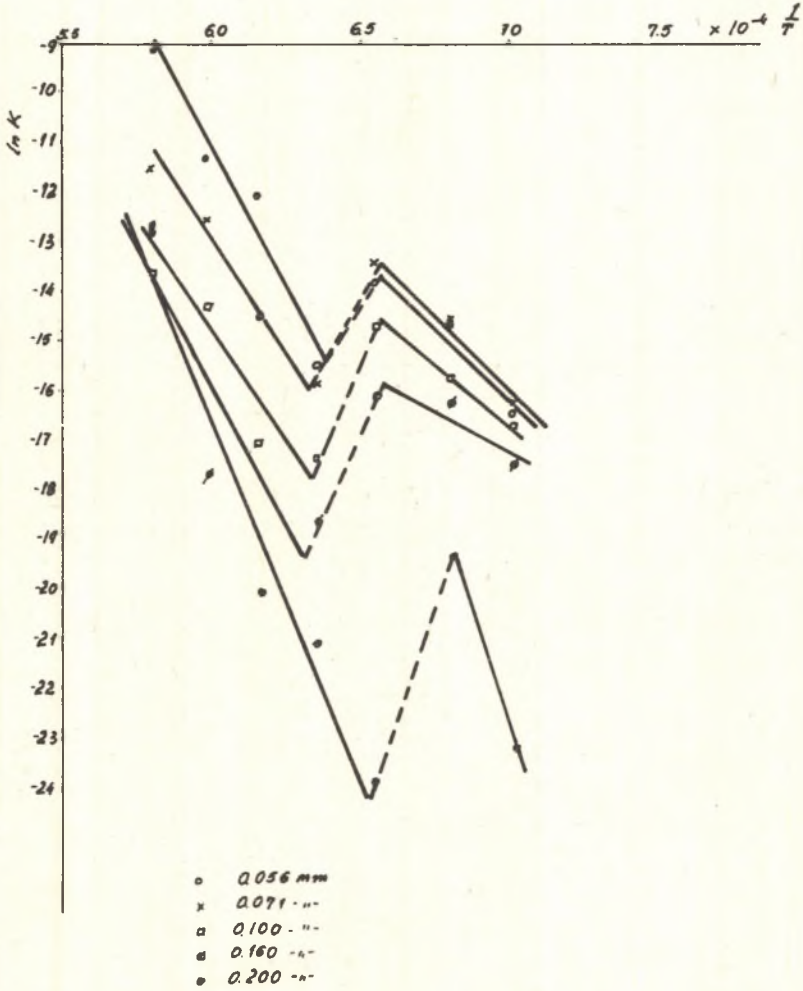
$$E = \frac{R \cdot \ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \tag{5}$$

gdzie:

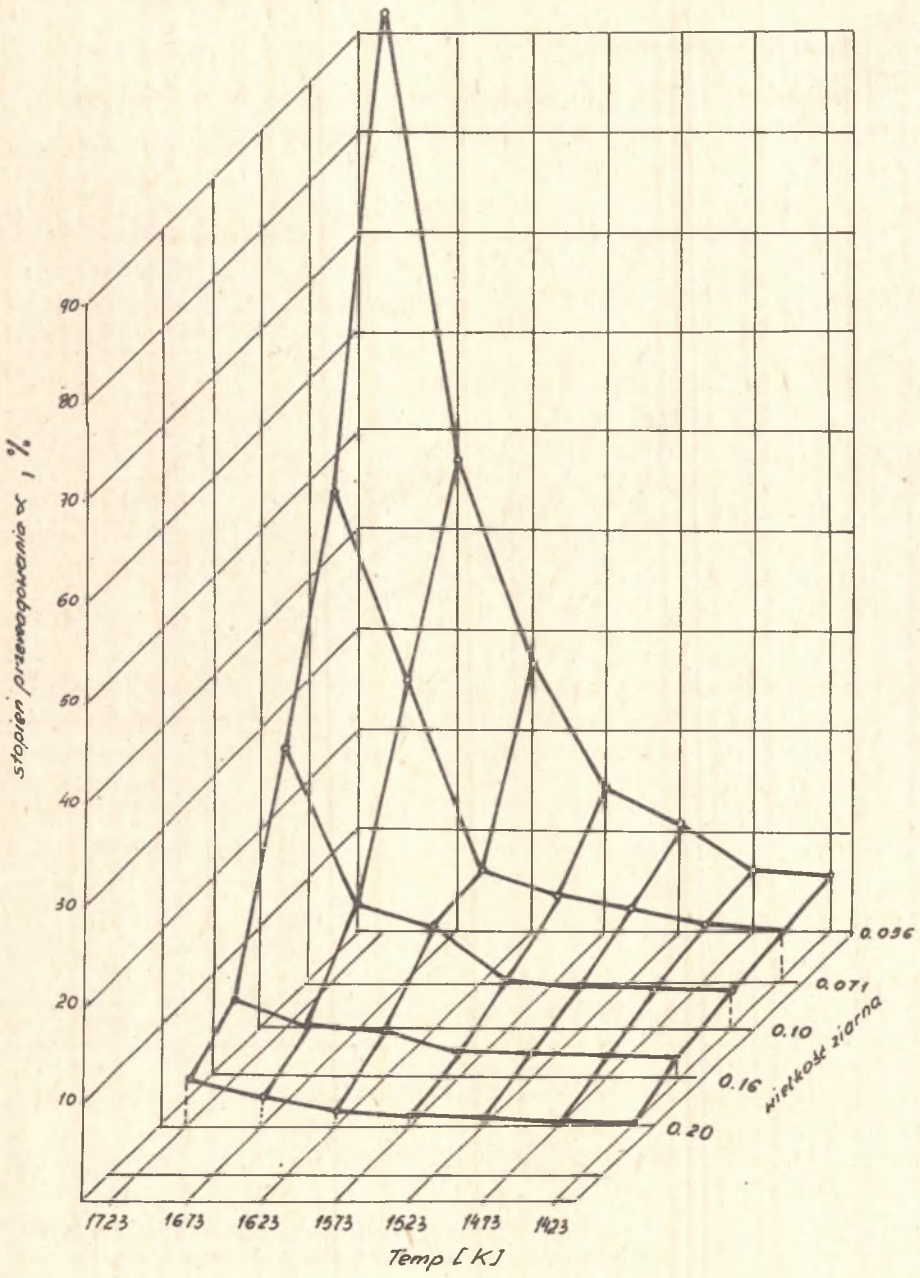
R - uniwersalna stała gazowa ($R = 8,31467 \frac{J}{mol. deg}$)

T_1 i T_2 - temperatury.

Zależność $\ln K = f(\frac{1}{T})$ przedstawiono w postaci wykresu na rys. 1, który służyć może do wyznaczenia parametrów kinetycznych.



Rys. 1. Zależność ln K od 1/T dla próbek o wielkości ziarna 0,056 mm, 0,071 mm, 0,10 mm, 0,16 mm, 0,20 mm



Rys. 2. Zależność stopnia przereagowania α od wielkości ziarna i temperatury. Próbka azotowana 6 godz.

W oparciu o przeprowadzone badania modelowe stwierdzono, że im wyższa jest temperatura prowadzenia procesu azotowania, tym większy jest stopień przereagowania w tym samym okresie czasu (rys. 2).

Uzyskane wyniki parametrów kinetycznych przykładowo dla ziarn ø 0,071 mm przedstawiono w tablicach 1, 2.

Tablica 1

Zależność stopnia przereagowania od temperatury i czasu

Czas (min.)	Stopień przereagowania w temperaturze						
	1423 K	1473 K	1523 K	1573 K	1623 K	1673 K	1723 K
60	0,0204	0,0176	0,0188	0,0398	0,0446	0,1324	0,2446
120	0,0286	0,0269	0,0334	0,0545	0,0636	0,1880	0,3614
180	0,0367	0,0353	0,0459	0,0659	0,0811	0,2263	0,4039
240	0,0429	0,0436	0,0584	0,0754	0,0939	0,2605	0,4358
300	0,0469	0,0519	0,0689	0,0828	0,1041	0,2818	0,4677
360	0,0510	0,0581	0,0751	0,0890	0,1132	0,3032	0,4890

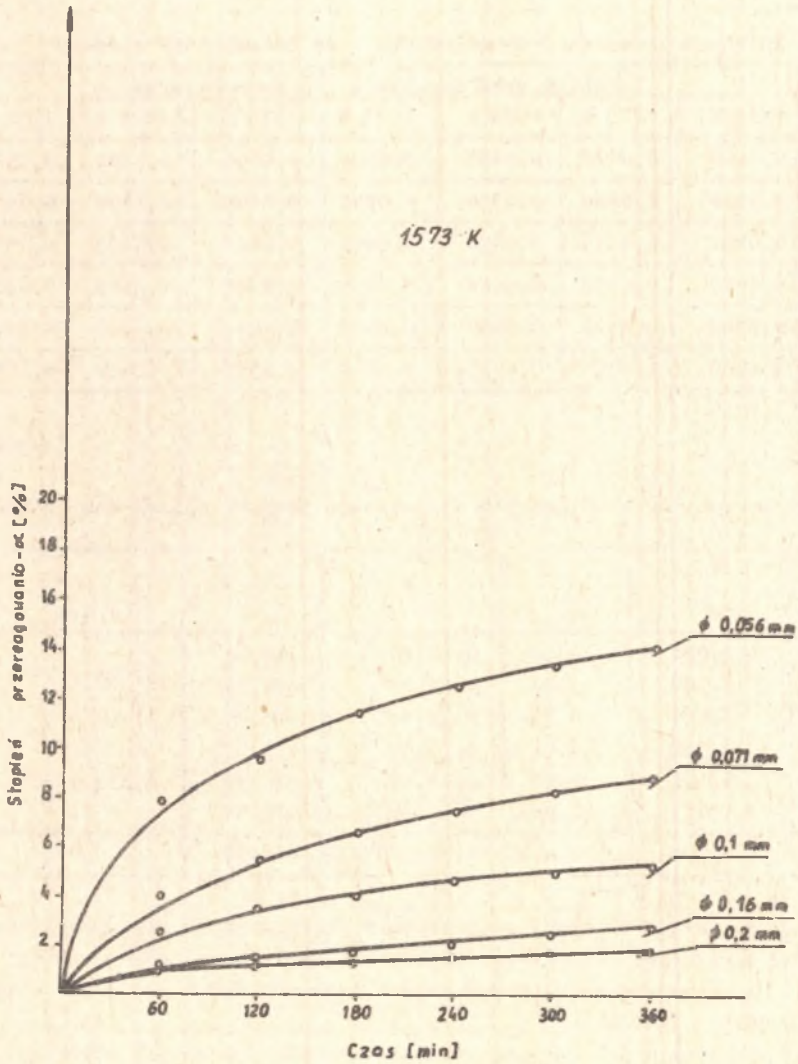
Tablica 2

Wartości parametrów kinetycznych azotowanego proszku krzemu dla ziarna ø 0,071 mm

T (K)	$^1/T$ $x10^{-4}$	n	K (s^{-1})	ln K	E (J/mol)
1423	7,021	0,52	$8,28.10^{-8}$	-16,31	
1473	6,788	0,67	$4,63.10^{-7}$	-14,58	$5,045 \times 10^5$
1523	6,565	0,79	$1,45.10^{-6}$	-13,44	
1573	6,357	0,46	$1,21.10^{-7}$	-15,93	
1673	6,151	0,54	$4,94.10^{-7}$	-14,52	$6,553 \times 10^5$
1673	5,977	0,52	$3,40.10^{-6}$	-12,59	
1723	5,803	0,47	$9,31.10^{-6}$	-11,58	

Biorąc pod uwagę wartości parametrów kinetyki należy stwierdzić, że istnieją dwa przedziały temperatur, które różnią się wartościami energii aktywacji. Pierwszy przedział w zakresie temperatur 1473 - 1573 K i drugi w zakresie 1573 - 1623 K.

Istnienie tych dwóch zakresów temperaturowych świadczy o różnych szybkościach przebiegu reakcji, a większa wartość stałej szybkości reakcji w pierwszym przedziale związana jest z chemisorpcją azotu na powierzchni ziarn krzemu i jego bezpośrednią reakcją z krzemem oraz dyfuzją powierzchniową N=Si.



Rys. 3. Wpływ wielkości ziarna na stopień przereagowania dla temperatury 1573 K

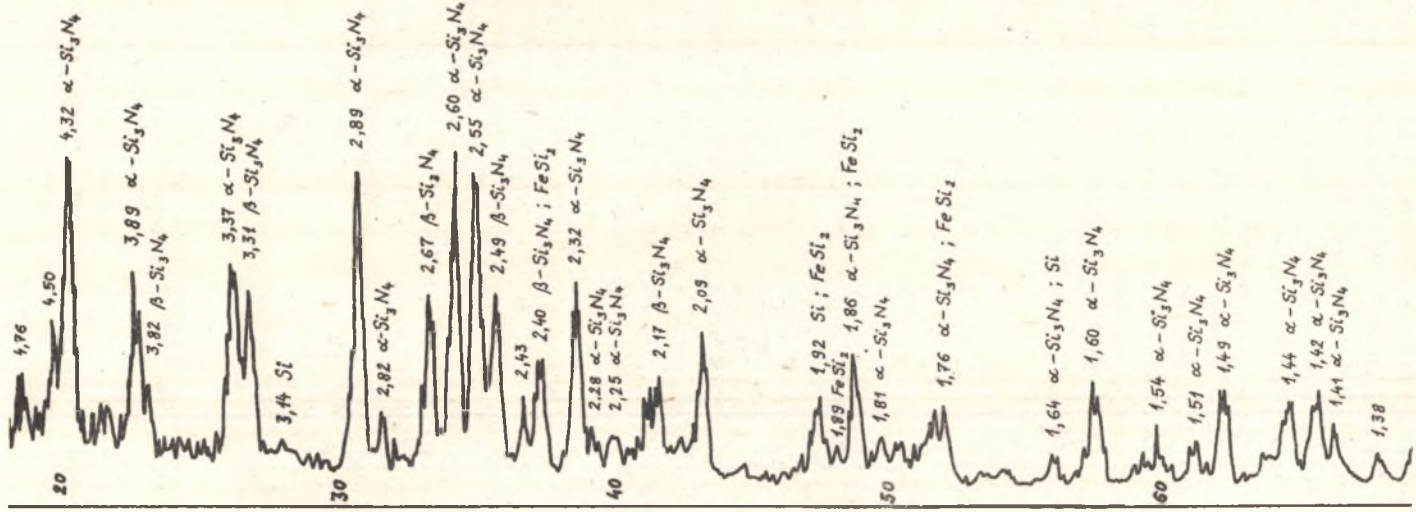
Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono,także, że niezależnie od średnicy ziarna szybkość przebiegu reakcji jest największa w pierwszych dwóch godzinach procesu, po czym stopniowo maleje (rys. 3). Wynika to z hamowania dyfuzji azotu do miejsc reakcji poprzez powstającą w trakcie procesu warstewkę azotku krzemu Si_3N_4.

W badaniach mikrostrukturalnych stwierdzono, że mechanizm tworzenia ziarn i igieł fazy przebiega w układzie para - ciecz - ciało stałe. Zaobserwowano, że niektóre igły posiadają na końcach kuliste zgrubienia, zawierające, jak wynika z przeprowadzonych badań mikroanalizy rentgenowskiej, zwiększoną zawartość Fe. Obecność Fe może powodować powstanie ciekłej fazy $FeSi_2$ o temperaturze topnienia rzędu 1473 K.

Głównym nośnikiem krzemu do miejsca reakcji jest gazowe SiO. Ponieważ azot nie reaguje z ciekłym krzemem, reakcja tworzenia się azotu krzemu przebiegać może jedynie na powierzchni rozdziału faza ciała stałego - ciecz (rys. 4, 5).

Rys. 4. Kształt i powierzchnia ziarn azotku krzemu α - Si_3N_4 otrzymanego w temperaturze 1573 K. Czas azotowania 4 godziny. Mikroskop skaningowy. pow. 3000 x

Szczególne własności fizyko-chemiczne i mechaniczne azotku krzemu predysponują go do zastosowania w wielu gałęziach techniki.



Rys. 5. Dyfraktogram próbki azotowanej w temperaturze 1573 K w czasie 4 godz.

Bardzo ważnym czynnikiem, oprócz własności wytrzymałościowych, zasadniczo nie zmieniających swej wartości w zakresie temperatur 293 K - 1473K jest też wynikająca z małego współczynnika rozszerzalności liniowej ($2,5 \times 10^{-6}$) stałość objętości [5] . Ta właściwość stwarza bezpośrednią możliwość formowania wielu skomplikowanych kształtów m.in. łopatki turbin bez konieczności obróbki mechanicznej.

Wysoka twardość azotku (wg. Rockwella ~990 N/mm^2) pozwala na jego zastosowanie w produkcji materiałów ściernych do obróbki stopów kobaltu z chromem i wolframem oraz rubinu.

Oporność elektryczna rzędu 10^{13} - 10^{14} (Ω . cm) [4] stwarza perspektywę jego wykorzystania do produkcji termistorów, a także do wykonania elektrod pieców oporowych.

Ze względu na wysoką odporność Si_3N_4 na działanie atmosfery utleniającej wyroby mogą być użytkowane na powietrzu do 1673 K w ciągu niemal nieokreślonego czasu.

Azotek krzemu jest szczególnie odporny na chemiczne dddziaływanie kwasów, ługów, roztopionych soli, ciekłych metali, głównie aluminium, a także ołowiu, cynku, cyny i magnezu.

Energetyczna budowa wchodzących w skład azotku krzemu grup atomowych stawia azotek w rzędzie materiałów żarowytrzymałych.

Żarowytrzymałość, duża odporność na wstrząsy termiczne w powiązaniu ze wspomnianą wysoką odpornością na działanie czynników chemicznych umożliwiają jego zastosowanie między innymi jako wyłożenie chłodnic płuczek pracujących w gorących gazach, wykonanie dysz służących do rozpryskiwania aktywnych cieczy, mieszalników pracujących w silnie korodujących środowiskach zawiesin twardych ciał stałych w cieczach, wyłożenie komór elektrycznego spawania pod topnikami.

Szczególną perspektywę otwiera stosowanie węglika krzemu związanego osnową z azotku krzemu do wytwarzania odpowiedzialnych części pomp do przetłaczania ciekłego aluminium oraz wykładzin elektrolizerów.

W ostatnim okresie duże zainteresowanie wzbudził tlenoazotek krzemu Si_2ON_2 w postaci homogenicznej mieszaniny z Si_3N_4 oraz "sialon", stanowiący mieszaninę faz Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN - SiO_2. Prowadzone badania pochodnych azotku krzemu mają głównie na celu zmniejszenie jego kruchości,szczególnie w niższych temperaturach.

LITERATURA

[1] Nowyje mietody issledowania processow wostanowlienia cwietnych mietałłow, Izdat. "Nauka", Moskwa 1973, s. 96.

[2] Prodan Je.A., Pawluczenko M.M., Prodan S.A.: Zakonomiernosti topochimiczeskich reakcij. Izdat. "Nauka i technika", Minsk 1976.

[3] Atkinson A.A., Moulson A.J., Roberts E.W., Amer J.: Ceram. Soc.,1976, t. 59, nr 7-8, s. 285.

[4] Burnes Ch.R., Geesner Ch.R.: J. Electrochem. Soc., 1960.

[5] Samsonow G.W., Winickij J.M.: Tugopławkije sojedinienia. Izdat. "Mietałłurgia", Moskwa 1976.

КИНЕТИКА СОЗДАНИЯ Si_3N_4 И ВОЗМОЖНОСТЬ
ЕЁ ТЕХНИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Р е з ю м е

В работе представлены результаты исследований кинетики образования нитрида кремния. Определена степень перереагирования в зависимости от основных параметров процесса азотирования, а также важнейшие кинетические величины реакции образования Si_3N_4. Показан также механизм возникновения разновидности нитрида кремния. Кроме того обсуждены широкие возможности применения нитрида кремния в технике, благодаря его физико-химическим свойствам.

KINETICS OF Si_3N_4 CREATION AND THE POSSIBILITIES
OF ITS TECHNOLOGICAL UTILIZATION

S u m m a r y

The paper presents the results of research on kinetics of creation of silicon nitride. The reaction stage has been determined, depending on the basic parameters of nitriding process, and the most important kinetic quantities of creation in Si_3N_4 reaction have been determined. Also, the mechanizm of creation of alpha form of silicon nitride was presented. Moreover, various possibilities of silicon nitride utilization in production technology, dependent on its physical-chemical properties and mechanical properties were shown.