

**KINETIKA KRISTALIZACIJE
SILICIJUM-(IV)-NITRIDA
KINETICS OF CRYSTALIZATION
SILICON-(IV)-NITRIDE**

DRAGANA STOJIĆ, NENAD RADOVIĆ,
TATJANA VOLKOV-HUSOVIĆ

*Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu,
Srbija i Crna Gora*

Primljeno: 14. 04. 2003

IZVOD

Amorfna kovalentna Si-C-N keramika je dobijena pirolizom polisilazana. Ovaj deo eksperimenta je vršen na Institutu za nemetalne neorganske materijale u Štutgartu, Nemačka. Keramika je zagrevana na konstantnoj temperaturi od 1500°C u toku različitog vremena. Upoređene su strukturne promene u toku različitog vremena zagrevanja, u inertoj atmosferi azota. Takođe, istraživana je kristalizacija i kinetika kristalizacije Si₃N₄ korišćenjem Avrami jednačine.

Ključne reči: kovalentna Si-C-N keramika, piroliza, polisilazan, kristalizacija, Si₃N₄, Avrami jednačina.

ABSTRACT

Amorphous covalent Si-C-N ceramics have been synthesized by pyrolysis polysilazanes. This part of experiment was done in Institute für Nichtmetallische Anorganische Materialien, Universitaet Stuttgart, Germany. Ceramics was heated at constant temperature, 1500°C, in different times. Structural changes due the different heating times in an inert nitrogen atmosphere are compared. Also, kinetics of Si₃N₄ crystallization was investigated by using Avrami equation.

Key words: covalent Si-C-N ceramics, pyrolysis, polysilazanes, Si₃N₄, Avrami equation.

1. UVOD

Priprema keramike od organskih elemenata [1] može da se podeli u četiri faze:

- sinteza prekeramičkih oligomera ili polimera do monomernih jedinica
- njihovo unakrsno vezivanje do dvo- ili trodimenzionih prekeramičkih šema

- organo-neorganska- transformacija (transformacija šeme u amorfnu keramiku visokim temperaturama)
- kristalizacija amorfne čvrste faze u termodinamički stabilnu fazu, preko različitih metastabilnih faza

Ova tehnologija dobijanja keramike, omogućava homogenu raspodelu elemenata na osnovnom nivou i kontrolu mikrostrukture na nižim temperaturama. Sinteza i unakrsno vezivanje dozvoljavaju kontrolu fizičkih i hemijskih karakteristika polimera. Samim tim, omogućeno je pripremanje monolita kovalentne keramike pirolizom, tj. supstanca se razgrađuje zagrevanjem.

Keramički materijali tipa Si-C-N spadaju u grupu nitrida sa izuzetno jakom kovalentnom vezom, pa se iz tog razloga dobijaju pirolizom², jer je njihovo sinterovanje dosta otežano. Ova keramika je mešavina silicijuma, ugljenika, azota i slobodnog ugljenika. Opšta formula je $\text{Si}_x\text{C}_y\text{Si}_3\text{N}_4\text{C}_z$.

Proizvodnja keramike se sastoji iz dva koraka:

- tečni predhodnik se lije u kalup pogodnog oblika i unakrsnim vezivanjem formira polimer
- slobodne forme su pirolizovane u intervalu od 400°C do 900°C, pod kontrolisanim uslovima tečenja Si-C-N.

Pirolizom se organski materijal transformiše u neorganski, koga karakteriše dobra vatrostalnost (temperatura na kojoj ne dolazi do degradacije mehaničkih osobina utvrđenih standardom). Ovaj materijal postaje postojan na temperaturama iznad 1800°C. Namena ovog materijala je za izradu vatrostalnih obloga, za izradu termometara koji se koriste za merenje temperature tečnog aluminijuma, kao i u mnoge druge svrhe. Cilj rada je određivanje kinetike kristalizacije $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

2. EKSPERIMENT

U ovom radu je korišćen uzorak Si-C-N koji je dobijen iz Instituta za nemetalne neorganske materijale u Štutgartu (Institut für Nichtmetallische Anorganische Materialien, Universitaet Stuttgart, Germany).

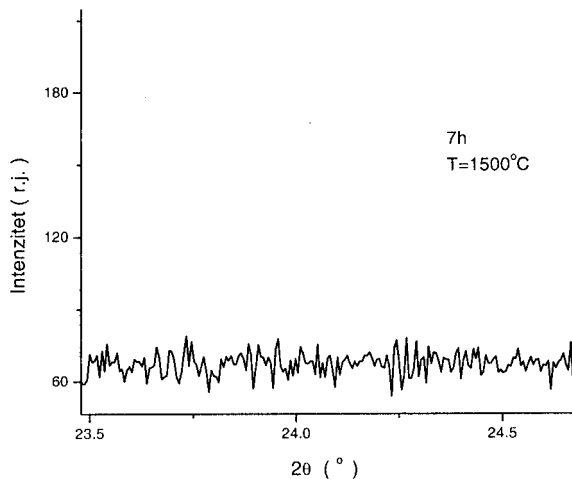
Uzorak Si-C-N je dobijen pirolizom. Zatim je zagrevan u automatskoj peći za žarenje u inertnoj atmosferi azota. Zagrevanje je vršeno na konstantnoj temperaturi od 1500°C. Pritisak azota u peći je između 960-970 mbar. Vreme zagrevanja je od 7 h do 168 h.

Izvršeno je trinaest žarenja sa ukupnim vremenom žarenja od 168 h.

Nakon svakog žarenja površina uzorka posmatrana je XRD-om. Dobijeni su difraktogrami, na osnovu kojih je određena kinetika kristalizacije Si-C-N keramičkog sistema.

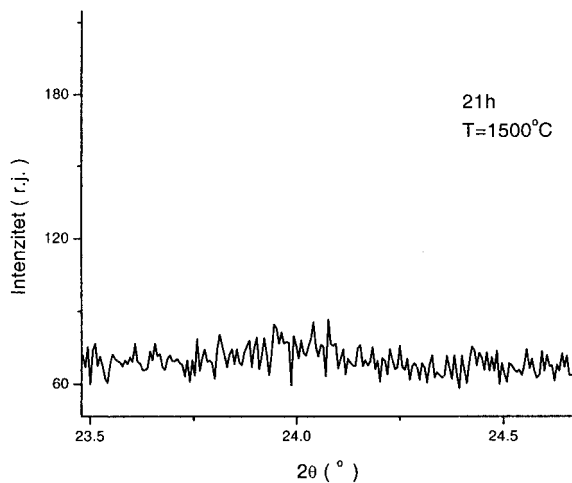
3. REZULTATI

Iz difraktograma (slika 1.) vidi se da nakon 7 h žarenja na 1500°C ne dolazi do izdvajanja Si_3N_4 .



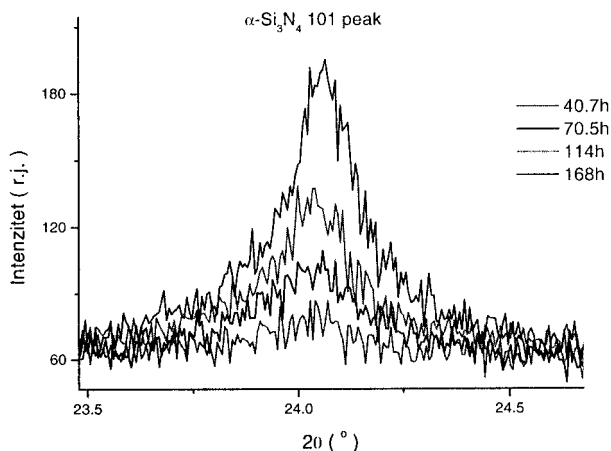
Slika 1 - Difraktogram Si-C-N nakon žarenja od 7 h, na 1500°C
Figure 1 - X-ray diffraction Si-C-N after annealed for 7 h, at 1500°C

Posle žarenja u trajanju od 21 h zapaža se pojava blagog pika, na 23.998° . Žarenje se vrši takođe na temperaturi od 1500°C , slika 2.



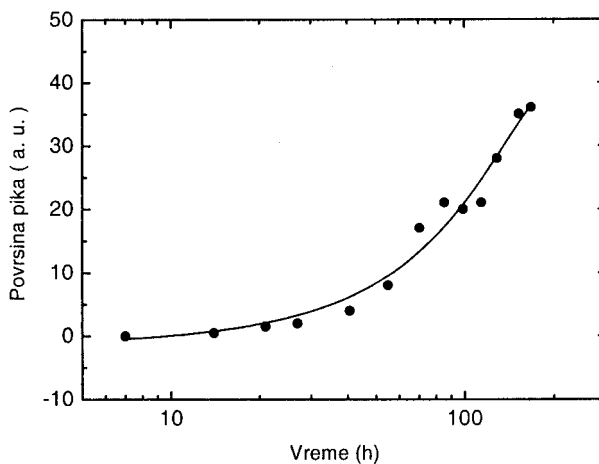
Slika 2 - Difraktogram Si-C-N nakon žarenja od 21 h, na 1500°C
Figure 2 - X-ray diffraction SI-C-N after annealed for 21 h, at 1500°C

Na slici 3. dat je uporedni prikaz kristalizacije sa produžavanjem vremena žarenja. Sa produženjem vremena žarenja dolazi do povećanja površine pika i intenziteta X-zraka.



Slika 3 - Difraktogram Si₃N₄ na 1500°C pri različitim vremenima žarenja
Figure 3. X-ray diffraction Si₃N₄ on 1500°C on diferent times annealed

Na slici 4. je prikazana zavisnost ukupne površine pika od vremena. Sa produžavanjem vremena žarenja površina pika se povećava. Minimalna površina pika je pri vremenu žarenja od 7h i iznosi 0a.u. Maksimalna površina pika je kada je završena kristalizacija, pri vremenu od 168h i iznosi 36a.u.



Slika 4 - Zavisnost površine pika od vremena žarenja
Figure 4 - Dependence size pique of time annealed

4. DISKUSIJA

Na slici 1. ne zapaža se nikakva promena u strukturi. Predpostavlja se da žarenjem u trajanju od 7 h dolazi samo do pregrupisanja elemenata u okviru ovog sistema, tj. da kristalizacija nije započela. Kao rezultat pregrupisanja elemenata javljaju se tri područja. Prvo područje je oblast gde se u strukturi javlja samo α -Si₃N₄. Drugo područje je oblast SiN. On je izuzetno nestabilan, tako da se brzo razgrađuje, i poslednja oblast je oblast SiC. Razlaganje drugog područja ide na račun povećanja α -Si₃N₄ i SiC područja.

Posle žarenja u trajanju od 21 h može se zapaziti pojava blagog pika, slika 2. Može se zaključiti da je kristalizacija α -Si₃N₄ samo započela.

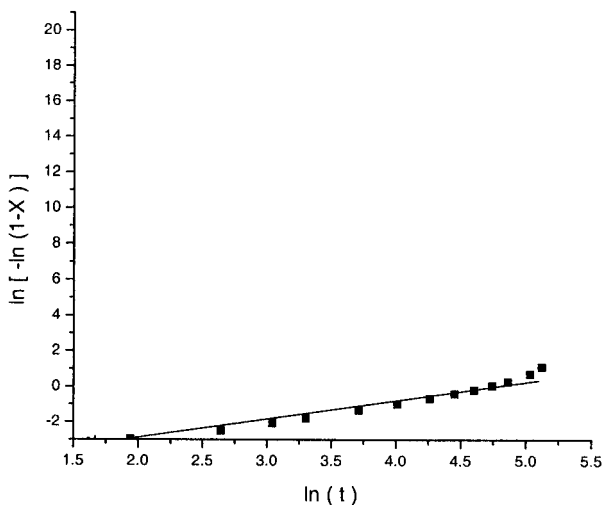
Tokom kristalizacije, uočili smo da ne dolazi samo do izdvajanja α -Si₃N₄. Iz ovog razloga nije dovoljno samo da se kristalizacija posmatra poređenjem površine pika. Ovo bi bilo moguće u slučaju da se 100% izdvaja α -Si₃N₄. Kako ovo nije moguće da se postigne, jer uvek može da se desi da je zaostala manja količina SiC, onda je određen molni udeo kristalne faze u zavisnosti od vremena žarenja.

Za opisivanje kinetike procesa koji se odvija, mehanizma, nastajanja klica i njihovog rasta, koristi se poluempirijska Avrami jednačina. Ona važi za uslov T=const. Dobijene vrednosti su uvršćene u Avrami³ jednačinu, koja glasi:

$$X=1-\exp(-kt^n)$$

X-molnski udeo iskristalisane faze; k-konstanta brzine hemijske reakcije; t-vreme žarenja; n-red reakcije;

Kao rezultat gore navedenog dobija se sledeća grafička zavisnost, slika 5.



Slika 5 - Zavisnost $\ln[-\ln(1-X)]-\ln(t)$
 Figure 5 - Dependence $\ln[-\ln(1-X)]-\ln(t)$

Iz nagiba ove prave određen je red reakcije, koji iznosi 0.84. Zaključeno je da se kristalizacija odigrava na granici faza, odnosno radi se o jednodimenzionoj kristalizaciji. Ovo je zaključeno na osnovu toga što red reakcije teži 1, tačnije iznosi 0.84. Iz ovoga sledi Avrami jednačina, koja opisuje kristalizaciju na 1500°C, glasi

$$X=1-\exp(-0.00674t^{0.84})$$

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivana je kinetika kristalizacije kovalentne keramike Si-C-N dobijena pirolizom polisilazana. Ovako sintetisana keramika je žarena u inertnoj atmosferi azota na konstantnoj temperaturi od 1500°C, pritisku azota 960-970 mbar. Vreme žarenja se kreće od 7 h do 168 h.

Utvrđeno je da kristalizacija α -Si₃N₄ započinje nakon 21 h žarenja. Ako bi se poredili pikovi nakon različitih vremena žarenja, zapaža se da se smanjuje njihova širina, sa povećanjem količine α -Si₃N₄. Kao rezultat toga smanjuje se količina SiC, što dovodi do smanjenja "širine" pika, a povećava se "visina", odnosno intenzitet X-zraka.

Kinetika je posmatrana na osnovu Avrami jednačine.

ZAHVALNICA

Autor Dragana Stojić se zahvaljuje Institutu za metalurgiju, TU Klaustal, Nemačka (Institut für Metallurgie, Technische Universität Clausthal), kao i profesorima Günter Borchardt i Harald Schmidt na pruženoj pomoći u toku izrade eksperimentalnog dela ovog rada.

LITERATURA

- [1] J. Bill, F. Adlinger; Precursor-Derived Covalent Ceramics, Adv. Mater. 1995. 7, No. 9
- [2] Li-Anne Liew, Wenge Yhang An, Sandeep Shah, Ruiling Luo, Yuping Liu, Tsali Cross, Martin L. Dunn, Victor Bright, Johu W. Daily, Rishi Raj; American Ceramic Society Bulletin, Vol. 80, No. 5
- [3] Angus P. Wilkinson, Jamer S. Speck, Anthony K. Cbeetham, Srinvasan Natarajan, John Meuring Thomas; Chem. Mater. 1994, 6, 750-754
- [4] D. Stojić, Diplomski rad, TMF, Beograd, 2003.