

## HEMIJSKI PROCESI U SISTEMU $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-Y}_2\text{O}_3$

Snežana Bošković, Slavica Zec, Institut za nuklearne nauke "Vinča",  
P.fah 522, 11001 Beograd

*Sadržaj - Praćeni su hemijski procesi u toku termičkog tretiranja sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , u prisustvu  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , kao aditiva za olakšavanje densifikacije. Utvrđeno je da se tokom termičkog tretmana odvijaju reakcije između  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , kao i između  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2$ . Kao produkti ove reakcije javljaju se novoformirani  $\text{TiN}$  i  $\text{SiO}_2$ , dok se kao produkti druge reakcije javljaju pre svega Y-silikati.*

Na osnovu podataka o sadržaju kiseonika u nitridima, izračunati su sadržaji  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  i oni iznose 3,4 i 2,5% respektivno.

Rentgenostruktorna analiza termički tretiranih uzoraka detektovala je na površini uzoraka prisustvo  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$  i Y-silikate, ali u nekim slučajevima i N-apatit. Sadržaj Y-silikata raste (sl.1) sa porastom vremena izoternskog žarenja, ali i sa opadanjem sadržaja  $\text{TiN}$  u kompozitima.

### 1. UVOD

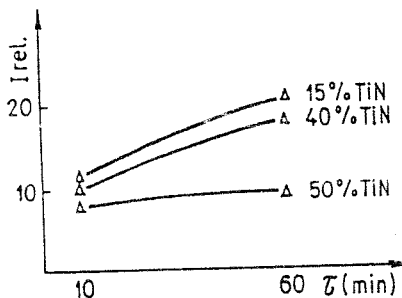
Za sinterovanje kompozita na bazi neoksida, kao što su  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ , potrebno je prisustvo aditiva koji će olakšati preuređenje čestica i na taj način omogućiti densifikaciju. U slučaju kada je aditiv oksid koji reaguje sa nekim od komponenata u sistemu, dolazi do hemijskih promena koje se odražavaju na sastav tečne faze, pa tako i na tok procesa densifikacije, ali i na osobine kompozita. U našem slučaju korišćen je kao aditiv oksid titrija. Treba istaći, da u pomenutom sistemu pored nitrda, postoje i oksidi  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  koji su uneti preko nitrda u ispitivani sistem. Ovo su komponente, koje zajedno sa  $\text{Y}_2\text{O}_3$  formiraju tečnu fazu, ali koje takođe međusobno reaguju, prema našim rezultatima. Utvrđeno je da se odvijaju reakcije između  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Y}_2\text{O}_3$  i između  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Si}_3\text{N}_4$  koje su praćene u zavisnosti od vremena žarenja, koristeći rentgensku metodu.

### 2. EKSPERIMENTALNI RAD

Kao polazni prahovi za naša ispitivanja korišćeni su  $\text{Si}_2\text{N}_3$  i  $\text{TiN}$ , proizvodnje H.C.Starck-Berlin.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  je dodat kao aditiv, u koncentraciji od 10%, smešama  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  u kojima je sadržaj  $\text{TiN}$  variran od 0 do 50%. Homogenizacija polaznih smeša je vršena u vibracionom mlinu, u vremenu od 2 h. Izostatički presovane tablete su sinterovane u zasipu istog sastava, u atmosferi azota, na  $1780^\circ\text{C}$ , pri čemu je vreme izoternskog žarenja varirano od 10 - 60 min. Rentgenska metoda je korišćena za identifikaciju novoformiranih faza.

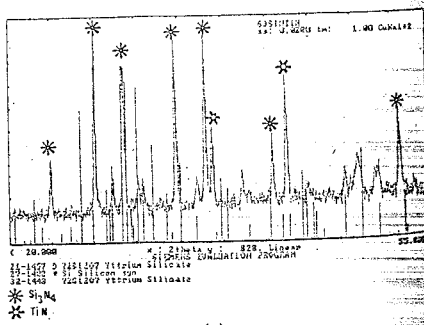
### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

Tokom termičkog tretmana sistema  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  u prisustvu  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kao aditiva odvij se densifikacija koja je olakšana prisustvom tečne faze u čiji sastav ulaze  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i delimično  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Tečna faza se u sistemu formira na ispod  $1450^\circ\text{C}$ .  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  su u sistem uneti preko nitrda silicijuma i titana, čije su čestice prekrivene tankim slojem oksida.

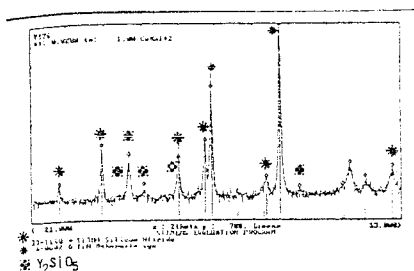


Sl.1. Intenzitet difrakcionih linija Y-silikata u zavisnosti od vremena i sadržaja  $\text{TiN}$

Takođe je zapaženo da se sa porastom sadržaja  $\text{TiN}$  sastav silikata menja (sl.2). Naime u uzorcima sa 15%  $\text{TiN}$  dominira  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  dok kod uzoraka sa 40%  $\text{TiN}$  formirani Y-silikat ima sledeću formulu  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$ .



(a)

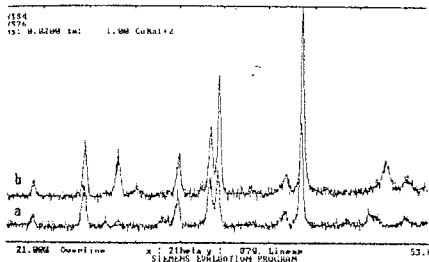


(b)

Sl.2. Rentgenogrami uzoraka sa 15 (a) i 40% (b) TiN

Pored ovoga, primećano je da sa porastom vremena izotermnog žarenja, dolazi do porasta intenziteta difrakcionih linija TiN i opadanja intenziteta linija  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (sl.3).

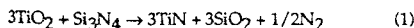
U sprušanim uzorcima, pak intenziteti difrakcionih linija  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (200) su jači nego na površini, dok su intenziteti difrakcionih linija TiN (200), slabiji nego na površini uzoraka.



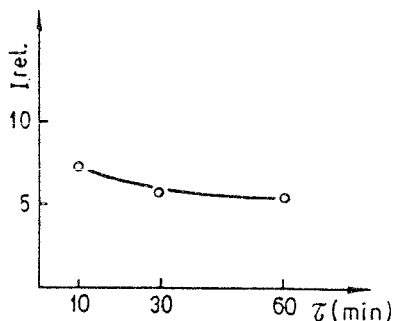
Sl.3. Difraktogrami uzoraka sa 40% TiN, žarenih (a) 10 i (b) 60 min.

Pored ovih faza, detektovane su difrakcione linije  $\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$  čiji intenzitet opada sa porastom vremena izotermnog žarenja (sl.4).

Rezultati na sl. 3 i 4 ukazuju na odvijanje reakcije



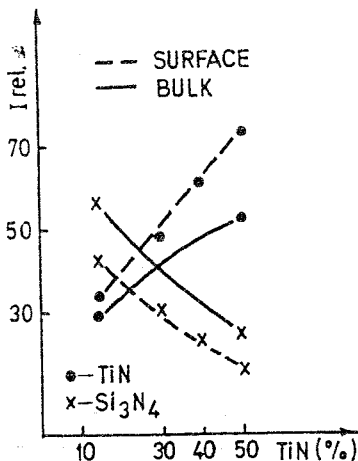
čime se može objasniti porast intenziteta linija TiN i opadanje intenziteta difrakcionih linija  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sa produženjem vremena izotermnog žarenja. S druge strane, porast sadržaja Y-silikata sa produženjem vremena i izotermnog žarenja (sl.1) ukazuje na to da postoji dodatni izvor  $\text{SiO}_2$  za odvijanje reakcije sa  $\text{Y}_2\text{O}_3$  kojim se formiraju silikati itrijuma. Odvijanje reakcije (1) koja kao reakcioni produkt daje  $\text{SiO}_2$  objašnjava rezultate na sl.1. Naime, novoformirani  $\text{SiO}_2$  stupa u reakciju sa

Sl.4. Relativni intenzitet linija  $\text{Ti}_x\text{O}_{2-x}$  u zavisnosti od vremena izotermnog žarenja, u sprušanim uzorcima

$\text{Y}_2\text{O}_3$  što dovodi do porasta sadržaja Y-silikata sa produženjem vremena izotermnog žarenja.

Sa porastom sadržaja TiN nitrida formira se Y-silikat čiji sastav je bogatiji na  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Naime,  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  je detektovan u uzorcima sa 15% TiN, dok je  $\text{Y}_2\text{SiO}_5$  detektovan u uzorcima sa 50% TiN. Razlog za formiranje ovakvih reakcionih produkata je opadanje koncentracije  $\text{SiO}_2$ , tj. porast koncentracije  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sa porastom sadržaja TiN. Takođe je i količina reakcionog produkta Y-silikata (sl.1) veća u uzorcima sa nižim sadržajem TiN.

Navedeno je da su intenziteti difrakcionih linija TiN jači na površini uzoraka nego u njihovoj unutrašnjosti, odnosno da su intenziteti difrakcionih linija  $\text{Si}_3\text{N}_4$  slabiji na površini uzoraka nego u njihovoj unutrašnjosti. Ovi rezultati (sl.5) zajedno sa rezultatima na sl.3 i 4, pokazuju da se reakcija (1) odvija brže na površini uzoraka.

Sl.5. Relativni intenziteti difrakcionih linija  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i TiN na površini i u masi uzoraka, zavisno od sadržaja TiN

Termičko tretiranje uzoraka vršeno je u atmosferi azota u zasipu istog sastava. Rentgenostrukturnom analizom zasipa, utvrđene su sledeće faze TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ti<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub>, što ukazuje na odvijanje reakcije (1) i u samom zasipu. Shodno ovim rezultatima veća brzina reakcije (1) na površini uzoraka posledica je olakšanog pristupa azota, površini uzoraka, s obzirom da je azot prisutan u atmosferi peći, ali je i jedan od produkata reakcije (1). Prisustvo azota ubrzava nastajanje Ti<sub>x</sub>O<sub>2-x</sub> sa površine s obzirom da postoje uslovi za odvijanje reakcije između oksida titana i azota [2], u kojoj nastaje TiN. To je razlog što je koncentracija TiN povećana na površini svih ispitivanih uzoraka, u odnosu na njihovu masu.

#### 4. ZAKLJUČAK

Praćene su reakcije između SiO<sub>2</sub> i Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao i između TiO<sub>2</sub> i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 1780°C, u sistemu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN sa dodatkom Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Formiranje novih faza praćeno u zavisnosti od sastava i vremena izotermnog žarenja. Utvrđeno je:

- da se reakcijom između Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub> formiraju Y-silikati, čija količina raste sa porastom vremena žarenja kao i sa opadanjem koncentracije TiN u kompozitnoj smeši,
- da se reakcijom između TiO<sub>2</sub> i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> detektuje novoformirani TiN kao produkt reakcije,
- novoformirani SiO<sub>2</sub> se ne detektuje, on stupa u reakciju sa Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
- reakcija između TiO<sub>2</sub> i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se odvija brže na površini uzoraka zahvaljujući prisustvu azota iz atmosfere peći kao i onog azota koji se formira reakcijom između TiO<sub>2</sub> i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

#### LITERATURA

- [1] M.B.Trigg, E.R.McCartney, Multy-phase Materials in the Ti-Si-O-N System, J.Australian Cer.Soc., Vol.17, No.1, 1983, p.7
- [2] G.P.Lychinskii, "Himiya Titana", Ed. "Himiya", Moscow, 1971, p.145

Ovaj rad je izveden uz podršku Ministarstva za nauku Srbije.

Abstract - Chemical reactions during thermal treatment of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN system in the presence of yttria, were studied. It was found that during heating, one chemical reaction between TiO<sub>2</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and the other one between Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> took place. As a reaction products of the first reaction newly formed TiN and SiO<sub>2</sub> were detected, while Y-silicates were found as the reaction products of second reaction.

#### CHEMICAL PROCESSES IN THE Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM

Snežana Bošković, Slavica Zec