

УДК 666.7.02

Е.Е. СТАРОЛАТ, Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ»

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ОТЛИВОК НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЛИТОЙ НИТРИДРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

В статті досліджено властивості нітридкремнієвої кераміки зі спікаючими добавками з Al_2O_3 та Y_2O_3 , отриманої литтям на етилсилікатному зв'язуючому. Вивчено вплив гідростатичної обробки нітридкремнієвої кераміки на властивості, структуру і фазовий склад отриманого матеріалу.

In article the properties of silicon nitride ceramics with sintering additives of Al_2O_3 and Y_2O_3 received by casting on ethyl silicate binding have been investigated. Influence of hydrostatic processing of silicon nitride ceramics upon properties, structure and phase composition of the received material has been studied.

Уникальное сочетание свойств Si_3N_4 и материалов на его основе определяет широкий спектр применения этой керамики в самых разнообразных об-

ластях современной техники [1–3]. Вместе с тем, особенности кристаллохимического строения Si_3N_4 затрудняют спекание нитридкремниевых материалов и получение высокоплотных изделий, что требует введения в составы добавок для улучшения спекания [4–8]. Также известно, что дополнительная гидростатическая обработка сырца (ГСО) способствует повышению плотности спеченных материалов [9].

Целью данной работы являлось исследование влияние ГСО на физико-механические свойства и структуру керамики на основе Si_3N_4 , полученной литьем на золь-гель связующих.

Образцы изготавливали из порошка Si_3N_4 , измельченного до величины преобладающего размера частиц - менее 1 мкм. В качестве комплексной спекающей добавки использовали смесь оксидов алюминия и иттрия (взятых в различных соотношениях), которую вводили в количестве 5-10 %. Отлитые в виде балочек нитридкремниевые заготовки помещали в эластичные оболочки и подвергали гидростатическому прессованию при давлениях 1,0 – 2,0 ГПа.

При применении ГСО наблюдали повышение плотности отливок, значительное снижение пористости отлитого и спеченного материала, увеличение его прочности при изгибе (рис. 1 – 3).

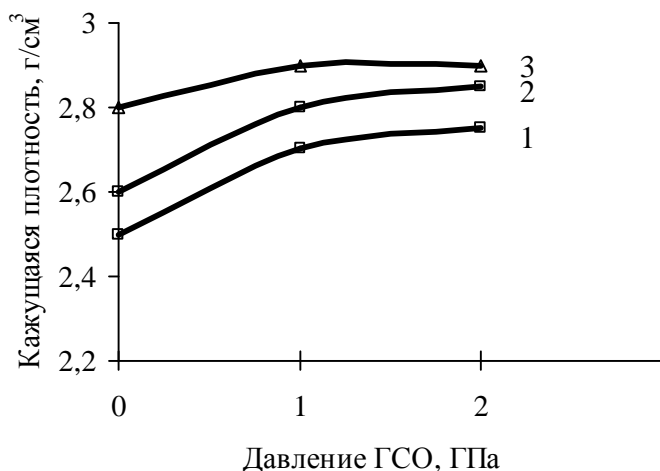


Рис. 1. Влияние количества спекающей добавки (1 – 5 %, 2 – 7 %, 3 – 10 %) на плотность нитридкремниевой керамики, подвергнутой ГСО

Воздействие ГСО эффективно уже при давлении 1 ГПа, особенно для образцов с высоким содержанием в шихте комплексной спекающей добавки. Термообработанные образцы, содержащие 10 % спекающей добавки, после ГСО при этом давлении имели нулевую пористость (рис. 2).

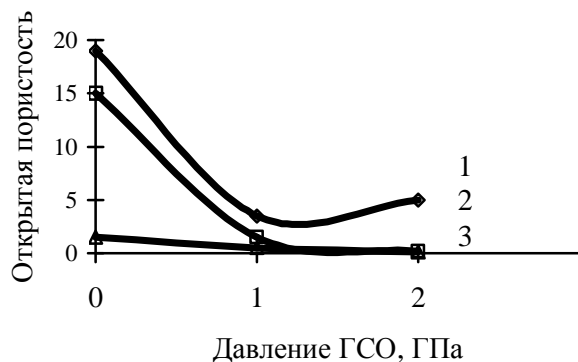


Рис. 2. Изменение пористости нитридкремниевой керамики со спекающей добавкой (1 – 5 %, 2 – 7 %, 3 – 10 %), обожженной при 1600 °С после ГСО

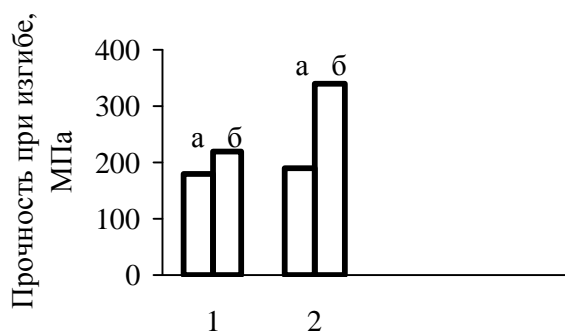


Рис. 3. Прочность нитридкремниевой керамики со спекающими добавками (1 – 7 %, 2 – 10 %) после ГСО (а – 0,6 – 2 ГПа)

Исследование свойств нитридкремниевой керамики, полученной литьем масс на самотвердеющих золь-гель связующих, показало, что особенно эффективно применение гидростатической обработки сырца при одновременном увеличении количества активизирующей спекание Si_3N_4 комплексной добавки из Al_2O_3 и Y_2O_3 . Если при введении добавки (с меньшим содержанием оксида иттрия) в количестве 5 % в обработанных давлением образцах открытая пористость составляла ~ 5 %, то уже при увеличении количества добавки до 7 % образцы имели пористость, близкую к нулю, в результате создания оптимальных условий для спекания Si_3N_4 . Такой результат для образцов, не обработанных ГСО, достигали только при увеличении количества добавки в шихте до 10 %. Прочность при изгибе последних была значительно выше после обработки сырца ГСО.

Петрографические исследования фазового состава и структуры полученной керамики показали, что в образцах, подвергнутых ГСО, повышалось

содержание Si_2ON_2 и снижалось количество $\beta\text{-SiC}$. При повышении давления ГСО уменьшалось количество пор, изменялись их размеры и форма (рис. 4). Так образцы с 5 % опекающих добавок без ГСО содержали поры округлой и неправильной формы размером 7 – 15 мкм (максимальный размер – 50 мкм), единичные поры с размером до 200 мкм.

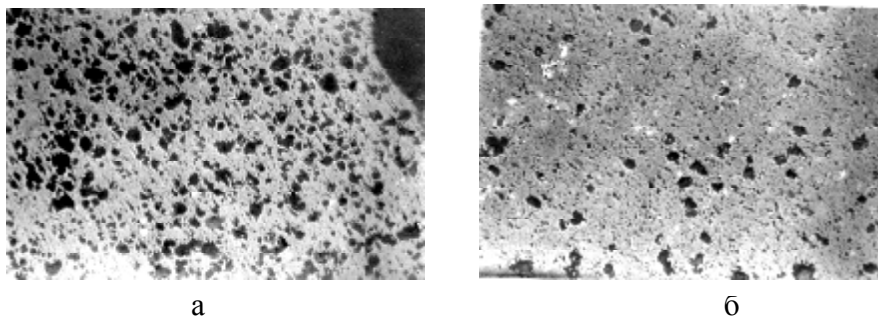


Рис. 4. Распределение пор в нитридкремниевой матрице до гидростатической обработки (а) и после ГСО при давлении 2 ГПа, $\times 240$

После ГСО при $P = 1$ ГПа образцы содержали в основном округлые поры размером 4 – 10 мкм, единичные – до 100 мкм. Присутствовали также поры с размерами, характерными для необработанных ГСО образцов, которые исчезали после ГСО при давлении 2 ГПа. Известно, что изменение формы пор в сторону их округления способствует повышению прочностных свойств, т.к. снижается количество концентраторов напряжений. При повышении давления гидростатической обработки до 2 ГПа распределение пор в матрице материала становилось более равномерным. Эти образцы также отличались несколько большей кристаллизацией оксинитрида кремния в связующей массе. Применение ГСО способствовало созданию однородной тонкозернистой структуры даже в образцах, когда таковая не устанавливалась при формовании и спекании в результате агрегации порошков или неравномерного распределения связующего. Петрографические исследования спеченных образцов после ГСО подтвердили, что с увеличением количества добавки с 5 до 7 % незначительно возрастает содержание оксинитридной и стекло- фаз в расплаве, однако, их количества достаточно для резкого снижения пористости. Кроме того, в образцах, содержащих 7 % комплексной опекающей добавки, наблюдали появление тонкокристаллической фазы, соответствующей алюмоиттриевым гранатам (ИАГ). Увеличение количества последних до 3 – 4 % при введении 10 % этого активатора спекания способствовало повышению прочности изделий. Для образцов с более высоким со-

держанием Y_2O_3 в составе комплексной активирующей спекание добавки (при сохранении неизменным общего количества добавки) закономерности изменения фазового состава спеченной керамики были аналогичными. Однако, появление ИАГ зафиксировано уже при введении 5 % комплексной добавки. Известно, что применение ГСО давлением 2 ГПа приводит к дроблению и растрескиванию частиц оксидных порошков, а также к образованию в них дислокаций повышенной плотности. Поскольку все неоднородности строения кристаллической решетки, включая поверхности частиц и дислокации, способствуют образованию и росту частиц новой фазы, это объясняет возникновение алюмоиттриевых гранатов в нитридокремниевой матрице.

В результате петрографических исследований фазового состава образцов, подвергнутых ГСО, можно сделать предположение, что в результате армирования связующей массы оксинитридного состава алюмоиттриевыми гранатами может повышаться прочность нитридокремниевой керамики при изгибе при комнатной температуре.

Таким образом установлено, что для повышения физико-механических свойств литой нитридокремниевой керамики на этилсиликатной связке целесообразно применение ГСО отливок и использование комплексной спекающей добавки при $Y_2O_3 > Al_2O_3$ в количестве от 5 до 10 %.

Список литературы: 1. Андриевский Р.А. Нитрид кремния и материалы на его основе / Р.А. Андриевский, И. И. Спивак. – М.: Металлургия, 1984. – 137 с. 2. Гнесин Г.Г. Развитие неоксидных керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния / Г.Г. Гнесин // Порошковая металлургия. – 1995. – № 7. – С. 24 – 32. 3. Dusza J. Enhanced creep resistant silicon-nitride-based nanocomposite / [J. Dusza, J. Kovalcik, P. Hvizdos and oth.] // J. Amer. Ceram. Soc. – 2005. – V. 88. – № 6. – P. 1500 – 1503. 4. Гнесин Г.Г. Спекание материалов на основе SiC и Si_3N_4 / Г.Г. Гнесин // Порошковая металлургия. – 1984. – № 9. – С. 20 – 26. 5. Jiasheng Zou. Dynamic study in partial transient liquid phase bonding of Si_3N_4 / [Zou Jiasheng, Chu Yaji, Xu Zhirong, Chen Guang] // China Weld. – 2004. – 13. – № 2. – P. 101 – 105. 6. Чевыкалова Л. А. Возможность получения плотной и высокотемпературной керамики на основе Si_3N_4 с минимальным количеством активатора спекания / [Л. А. Чевыкалова, Л. А. Плясункова, И. Ю. Селина и др.] // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ): труды Международной конференции, Москва, 27 – 30 авг., – 2003. М.: Знание, 2004. – С. 558 – 563. 7. Huang Zhiyong. Спекание без приложения давления керамики из Si_3N_4 с добавкой системы $MgO - Al_2O_3 - Si_2ON_2$ в качестве флюса / [Zhiyong Huang, Xuejian Liu, Liping Huang and oth.] // Guisuan yuan xuebao. J. Chin. Ceram. Soc. – 2004. – V. 32, № 2. – С. 139 – 143. 8. Luo Xuetao. Microstructural characterization and mechanical properties of self-reinforced Si_3N_4 ceramics containing high oxynitride glass / [Xuetao Luo, Lifu Chen, Qianjun Huang, Litong Zhang] // J. Univ. Sci. and Technol. Beijing. – 2004. – V. 11. – № 4. – P. 329 – 333. 9. Волков К.В. Упрочнение материалов методами гидропрессования / [К.В. Волков, А.И. Капустин, В.З. Спусканюк, Ю.Ф. Черный]. – К.: Наукова думка, 1991. – 196 с.

УДК 666.946.3:666.9.015.7