

УДК 621.762:666:539.4

Л.Р. Вишняков, д.т.н.

О.В. Мазна, к.т.н.

Б.М. Сінайський, к.т.н.

КОМПОЗИЦІЙНА КЕРАМІКА НА ОСНОВІ ГРАФІТОПОДІБНОГО НІТРИДУ БОРУ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, Україна,

e-mail: leonvish@ipms.kiev.ua

Проведені дослідження з розробки композитів на основі нітриду бору в системах $BN-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$ та $BN-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4-Y_2O_3$, а саме, режимів їх виготовлення методом реакційного гарячого пресування. Наведені результати експериментальної оцінки механічних властивостей композиційних матеріалів на основі нітриду бору з вмістом сіалонів в діапазоні температур 20-1500 °С. Встановлено, що утворення рідкої фази та проходження хімічних реакцій під час гарячого пресування сприяє досягненню високої щільності композитів та підвищенню їх механічних властивостей.

Ключові слова: Композиційні матеріали, нітрид бору, сіалон, гаряче пресування, міцність.

Вступ

Графітоподібний нітрид бору та вироби з нього можуть використовуватися в різних областях техніки завдяки високим вогнетривким властивостям, стійкості до теплових ударів, хімічній стійкості, міцності при високих температурах, хорошій теплопровідності в поєднанні зі здатністю до механічної обробки, а також високими електроізоляційними властивостями. Проте низька твердість, недостатня міцність, обмежена корозійна стійкість в окисному середовищі при температурах вищих за 1000-1200 °С обмежують можливості його застосування. Крім того, нітрид бору відноситься до матеріалів, що важко спікаються і потребує для виготовлення щільних виробів великих енергетичних витрат (температура гарячого пресування повинна становити не менше, як 2000 °С, а необхідний тиск — 30-35 МПа), а також застосування активаторів спікання, наприклад, оксид бору та попередньої підготовки порошків BN. Ці фактори ускладнюють технологію [1].

Сучасне матеріалознавство тугоплавких матеріалів іде шляхом створення багатокомпонентних, багатофазних матеріалів. У цих випадках найбільш привабливими є методи виготовлення порошкових композиційних матеріалів, в яких поєднують процеси консолідації порошків і контрольованого утворення нових фаз “in situ”. Ці фази можуть утворюватись і як зв’язуючі, що цементують частки нітриду бору, так і бути дисперговані у ньому. Такий підхід дозволяє створювати нові матеріали з поліпшеними характеристиками за енергозберігаючими технологіями, оскільки за рахунок хімічних реакцій при утворенні нових фаз під час виготовлення таких композитів процеси спікання активуються.

Стан досліджень

Одним з перспективних напрямків у отриманні таких матеріалів є поєднання з нітридом бору алюмосилікатів і оксинітридів, що дозволяє реалізувати в композиційних матеріалах покращені фізико-механічні та експлуатаційні властивості. Такі фази в композити на основі нітриду бору можна додавати двома способами: або введенням у шихту порошків спеціально синтезованих продуктів (муліту, сіалону), або використовувати як вихідні порошкові домішки із оксидів та нітридів. В першому випадку порошки алюмосилікатів виготовляють переважно з природної високоглиноземистої сировини [2] або здійснюють синтез з оксидів та нітридів [3]. Проте така технологія додатково потребує окремого синтезу муліту і сіалону. Крім того, при застосуванні цих синтезованих сполук з метою досягнення високої густини матеріалів процес гарячого пресування порошкових сумішей необхідно вести при надвисоких температурах (~2000 °С), характерних для ущільнення порошків BN, а відхилення від оптимальних технологічних параметрів призводить до істотного зменшення густини і, як наслідок, зниження механічних властивостей композитів.

Більш перспективним, на наш погляд, є другий спосіб – використання разом із нітридом бору порошків оксидів і нітридів. Використання в цих цілях простих оксидів (SiO_2 , Al_2O_3) створює умови протікання реакції синтезу нових фаз (муліту та сіалону) в ході гарячого

пресування композиту та може призводити до значного зниження температури та тиску процесу [4]. В якості активуючих домішок під час виготовлення композиту на основі нітриду бору доцільно використати оксиди Y_2O_3 та металів II підгрупи періодичної системи елементів. Такі домішки збільшують кількість рідкої фази, що утворюється під час гарячого пресування, а також можуть виступати в якості модифікуючої додомішки в процесі синтезу алюмосилікатів, що є однією з умов якісного спікання кераміки [5]. Крім цього існує ряд систем (Y - Si - Al - O - N , Mg - Si - Al - O - N , Be - Si - Al - O - N , Li - Si - Al - O - N , Mn - Si - Al - O - N , і інші) [6], у яких виділяються вузькі області сіалонів, що містять різні метали (M -сіалони). Найбільш дослідженим є Y -сіалон, який характеризується високими характеристиками міцності і високою температурою експлуатації [7]. Таким чином, введення оксиду Y_2O_3 до складу композиційного матеріалу на основі нітридів бору з вмістом сіалону може сприяти процесам гарячого пресування композитів на основі нітриду бору та алюмосилікатів і впливати на механічні властивості отримуваних матеріалів.

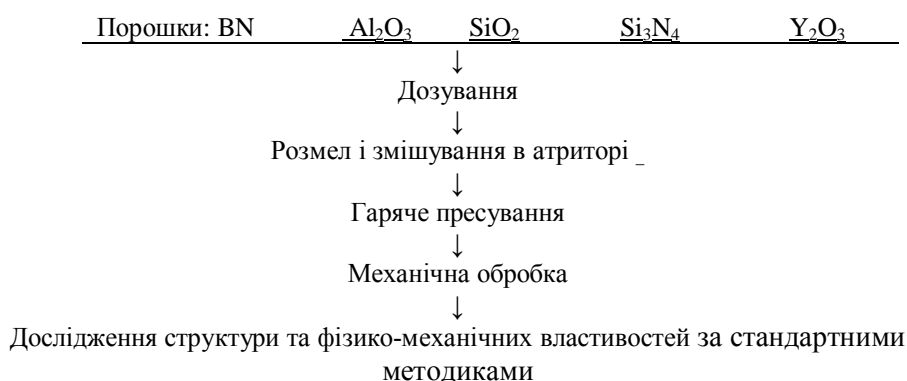
Мета роботи

Метою роботи є отримання композитів на основі нітриду бору в системах $BN-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$ та $BN-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4-Y_2O_3$ методом реакційного гарячого пресування та визначення рівня їх властивостей, а також дослідження впливу добавок Y_2O_3 на високотемпературні властивості композитів.

Основний матеріал досліджень

Об'єктами досліджень були композиційні матеріали з вмістом до 70 % графітоподібного нітриду бору (марки ГМ виробництва Запорізького комбінату абразивних матеріалів ТУ 2-036-1045-80) та складових алюмосилікатів (оксидів алюмінію (марки «ХЧ» ТУ 6-09-973-71), кремнію (марки «Ч», ГОСТ 9428-73), ітрію (ГОСТ 48-208-81), нітриду кремнію (ТУ 6-09-03-312-77), які забезпечують утворення різних алюмосилікатних і оксинітридних фаз.

Для виготовлення зразків композитів була обрана наступна технологія.



Експерименти по отриманню композиційних матеріалів гарячим пресуванням проводили в діапазоні температур, коли в досліджуваних системах згідно з фазовими діаграмами існує рідка фаза, враховуючи при цьому, що поява рідкої фази може відбуватися як при $1480^\circ C$ завдяки наявності плівки SiO_2 на поверхні порошків Si_3N_4 , так і при утворенні евтектики в системі $Al_2O_3 - SiO_2$ ($1585^\circ C$), а температура утворення сіалону – $1800^\circ C$. Прикладення до пресовок тиску здійснювали одночасно з підвищенням температури (при швидкості зростання температури $\sim 50^\circ / \text{хв}$), починаючи з температури $900^\circ C$. Визначення відносної щільності зразків в процесі усадки при гарячому пресуванні шихти композитів здійснювали за даними лінійної усадки в залежності від тривалості процесу, враховуючи вплив температури і тиску.

Результати досліджень процесів ущільнення композиту системи $BN-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4$ під час гарячого пресування показані на рис. 1

Вплив домішки оксиду ітрію Y_2O_3 на процеси ущільнення композитів на основі нітриду бору досліджували в системі $BN-Al_2O_3-SiO_2-Si_3N_4-Y_2O_3$ з вмістом останнього 3, 7%. Встановлено, що введення Y_2O_3 до складу композитів на основі нітриду бору полегшує процеси усадки композиту під час гарячого пресування, імовірно за рахунок зниження температури появи рідкої фази (температура евтектики $1345^\circ C$) та збільшення її кількості за нижчих температур. Це дає можливість отримати щільні матеріали при знижених температурах гарячого пресування (рис. 2).

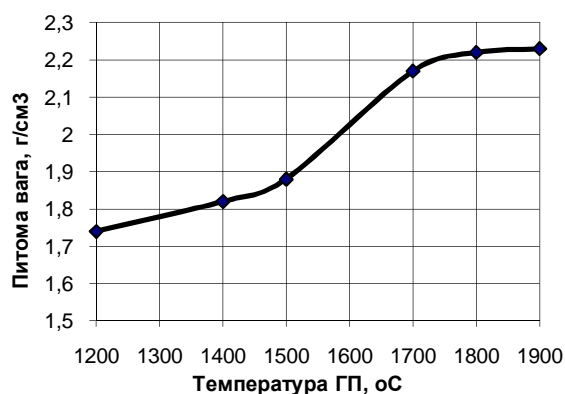


Рис. 1. Залежність питомої ваги композиту BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ від температури гарячого пресування

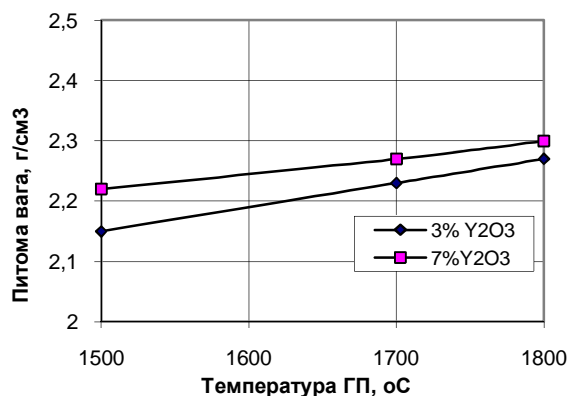


Рис.2 Температурна залежність питомої ваги композитів системи BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄-Y₂O₃ з вмістом: 1 - 3% Y₂O₃; 2 - 7% Y₂O₃

Методом електронної мікроскопії встановлено, що типова мікроструктура отриманих композиційних матеріалів на основі нітриду бору та алюмосилікатів характеризується вираженою текстурованістю, яка обумовлена кристаломорфологією вихідних часток гексагонального нітриду бору і не залежить від фазового складу композиту [8].

Характерна мікроструктура зразків композитів (природний шліф) наведена на рис. 1 і свідчить про те, що вона носить матричний характер. Видно, що зв'язуюча фаза в структурі композитів розподілена досить однорідно та, головним чином, має вигляд подовжених прошарків різної товщини (від 0,5 до 2 мкм). Інколи також зустрічаються локальні ізольовані включення сіалону розмірами 5-7 мкм.

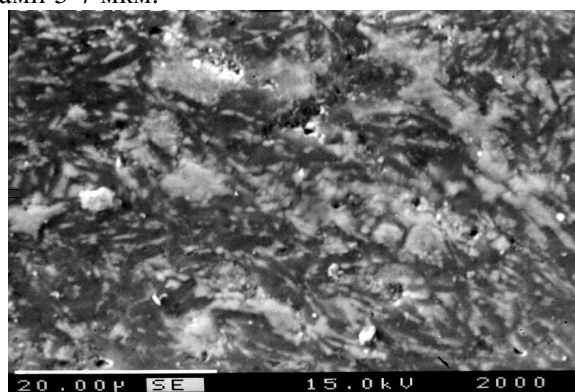


Рис.3 Характерна мікроструктура композитів на основі нітриду бору та сіалону

Процеси фазоутворення в системах BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ та BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄-Y₂O₃ досліджувалися методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу. На процеси фазоутворення композиційних матеріалів впливають склад шихти та технологічні параметри гарячого пресування. Проведені дослідження свідчать, що в процесі гарячого пресування композиту відбувається утворення алюмосилікатної фази, яка є багатофазною і в залежності від складу вихідної шихти та параметрів гарячого пресування може містити муліт, кварц, оксинітрид Si₂N₂O, сіалонові фази, сполуки іттрию з кремнієм та алюмінієм.

Данні рентгенофазового аналізу зразків композиту системи BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ показують, що взаємодія в системі починається з утворення муліту з температури 1400 °C. При збільшенні температури гарячого пресування до 1500 °C кількість муліту та Si₂N₂O в отриманих композитах збільшується. Слід зазначити, що утворення муліту відбувається за участю рідкої фази, і при цих температурах також спостерігається збільшення кількості рідкої фази, що відповідає зростанню усадки під час гарячого пресування. При температурі 1700 °C в системі спостерігається утворення X-фази складу Si₃Al₆O₁₂N₂ та фази сіалону Si₃Al₃O_{4,5-x}N_{5-x}. Збільшення температури гарячого пресування до 1800 °C призводить до утворення β'- твердих розчинів. Утворення сіалонів спричиняє зменшення кількості рідкої фази в системі і призводить до уповільнення і припинення процесів усадки, що підтверджується усадочними кривими (рис.4).

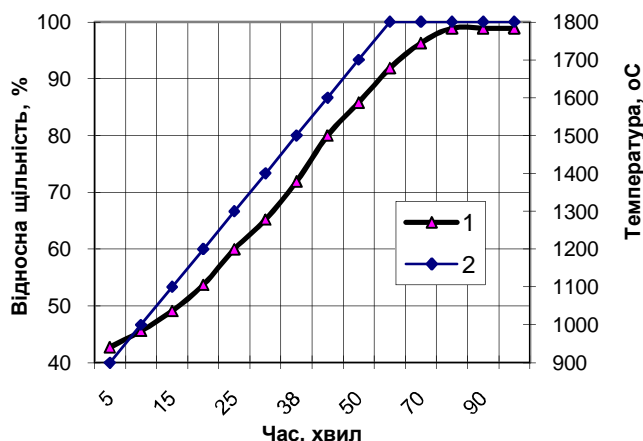


Рис. 4. Залежність щільності композиту BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄: 1 - від часу гарячого пресування ; 2 - від температури гарячого пресування.

Таким чином, фазоутворення в системі BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ відбувається через стадію утворення муліту. Температура гарячого пресування 1800 °C є достатньою для утворення сіалонів в композиті тому використання більш високих температур гарячого пресування є недоцільним

При гарячому пресуванні композитів системи BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄-Y₂O₃ утворення муліту не спостерігається. У разі гарячого пресування композиційних матеріалів на основі нітриду бору з добавками Y₂O₃ при температурі 1500 °C відбувається взаємодія оксидів, що входять до складу шихти композитів із утворенням сполук Y₂Si₂O₇ та Al₂Y₄O₉, взаємодія нітриду кремнію з оксидними не спостерігається. Підвищення температури гарячого пресування до 1700 °C призводить до початку взаємодії Si₃N₄ з оксидними фазами, що наявні в досліджуваній системі, з утворенням сполук Y₂Si₃O₃N₂ та Y₁₀Al₂Si₃O₁₈N₄. Останню фазу можна віднести до так званих Y-сіалонів. Фаза ітрієвого гранату Y₃Al₅O₁₂ в композитах на основі нітриду бору спостерігається при збільшенні температури гарячого пресування до 1800 °C. Також при цій температурі в композитах міститься незначна кількість (сліди) X-фази складу Si₁₂Al₁₀O₁₉N₈ та β'-сіалону зі ступенем заміщення z ~ 0,5-1,31.

Таким чином, додавання оксиду Y₂O₃ до складу шихти досліджуваних композитів на основі нітриду кремнію збільшує кількість рідкої фази і покращує умови ущільнення композитів при гарячому пресуванні. Це впливає на процеси фазоутворення сіалонів в системі, що, відповідно, може вплинути на механічні властивості отримуваних композитів.

З метою визначення впливу алюмосилікатних фаз на властивості композиційних матеріалів на основі нітриду бору були досліджені температурні залежності міцності на згин композиційних матеріалів в системах BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ та BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄-Y₂O₃ в діапазоні температур 20-1500 °C. Композит системи BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄ показує зростання рівня міцності від 115-120 МПа при 20 °C до 135-140 МПа при 1200 °C, після чого спостерігається падіння міцності: при 1400 °C – до 70 МПа, а при 1500 °C - до 40 МПа (рис.5). Така поведінка характерна для крихких матеріалів, які мають при певних температурах крихко-в'язкий перехід. Цей ефект посилюється пом'якшенням міжзеренної фази, до якої входить і склофаза. Зниження в'язкості міжзеренної фази з підвищенням температури призводить до підвищення уявної пластичності матеріалу в цілому та одночасно до деякого збільшення його міцності [9].

Введення оксиду ітрію до складу композиту на основі нітриду бору дає можливість досягти підвищеного рівня міцності композитів системи BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄, проте викликає зниження температури крихко-в'язкого переходу, а відповідно - і зниження високотемпературної міцності, на 200-300 °C (рис. 5). При чому зі збільшенням вмісту Y₂O₃ в складі шихти композиту спостерігається зниження високотемпературної міцності.

Таким чином, проведені експериментальні дослідження підтвердили, що введення добавок оксиду Y₂O₃ до складу композиту сприяє проходженню процесів ущільнення композиту при понижених температурах гарячого пресування (1500-1700 °C), проте викликає зниження високотемпературної міцності через зниження температури крихко - в'язкого переходу.

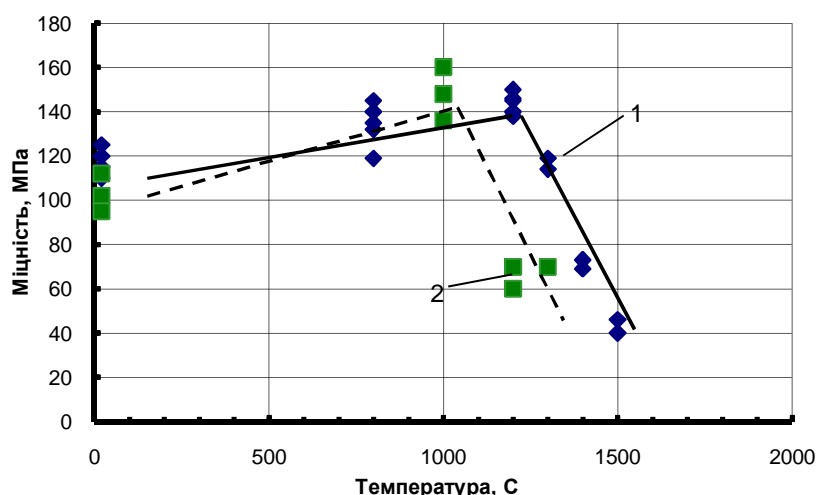


Рис.5 Температурна залежність міцності при згині композиційних матеріалів на основі нітриду бору

Висновок

Результати досліджень вказують на позитивний вплив введення алюмосилікатних та оксинітридних фаз до складу матеріалів на основі нітриду бору, що порівняно з розробленими раніше матеріалами сприяє підвищенню міцності композитів, особливо при підвищених температурах. Міцність отриманих на оптимальних режимах розроблених композитів з пористістю не вище 1-3% перевищує або знаходиться на рівні показників відомих високоміцних матеріалів – піролітичного та реакційноспеченого нітриду бору, при цьому високощільна кераміка не потребує застосування синтезованих за спеціальними технологіями алюмосилікатних фаз муліту і сіалону, а отримання композитів здійснюється при знижених енергетичних витратах

Список літературних джерел

1. Вишняков Л.Р., Мазна О.В., Переселенцева Л.М., Синайський Б.М. Перспективні технології виготовлення композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук шляхом фазоутворення «in situ»// Нові матеріали і технології в металургії та машинобудуванні №2-2005-с.132-135
2. Soro N., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., Laval P.J., Blanchart Ph. Role of Iron in Mullite Formation From Kaolins by Mössbauer Spectroscopy and Rietveld Refinement//J. of the Amer. Ceram. Soc.- 2003.- V.86.-№1.-P.129-134
3. Saks M.D., Pask J.A. Sintering of Mullite-Containing Materials: I, Effect of Composition//J. of the Amer. Ceram. Soc.- 1982.- V.65.-№2.-P.65-70
4. Вишняков Л.Р., Мазная А.В., Томила Т.В., Переселенцева Л.Н. Исследование влияния механической активации на процессы синтеза алюмосиликатов «in situ» в системе BN-Al₂O₃-SiO₂-Si₃N₄. – Порошковая металлургия -2008.-№7/8.-с. 3-9
5. Пат. 2752227 Япония, МКИ6C04B35/38, C04B35/583. Спеченный композиционный материал на основе нитридов алюминия и бора и способ его изготовления/Kanaki Takao/- №02107464; Заявл.25.04.90; Опубл.18.05.98
6. Wang L., Tien T.-Y., Chen I-W. Formation of β -Silicon Nitride Crystals from (Si, Al, Mg, Y)(O,N) Liquid: I, Phase, Composition, and Shape Evolutions//J. Am. Ceram. Soc.- 2003, -V.86 №9.- P.1578-1585
7. Боярина И.Л., Пучков А.Б., Гавриш А.М., Жукова З.Д., Дегтярева Э.В. Силаны – новый огнеупорный материал//Огнеупоры –1981.-№12.- с.24-27
8. Вишняков Л.Р., Мазная А.В., Переселенцева Л.Н., Синайський Б.Н. Исследование структуры и высокотемпературной прочности композиционных материалов на основе нитрида бора// Порошковая металлургия -2006.-№5/6.-с. 33-39
9. Vishnyakov L.R., Mazna A.V., Sinaiskiy B.M., Vereschaka V.M. Structure features and fracture mechanisms of hexagonal boron nitride based composite materials //Functional materials. – 2007. №1.- p. 99 – 103