

На правах рукописи



ЛЫСЕНКОВ АНТОН СЕРГЕЕВИЧ

**КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С
ДОБАВКОЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Специальность

**05.17.11 - технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Москва – 2014

Работа выполнена в лаборатории физико-химического анализа керамических материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институте металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель: **Каргин Юрий Федорович**
заведующий лабораторией,
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Левашов Евгений Александрович**
доктор технических наук,
профессор,
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
**«Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»**
Перевислов Сергей Николаевич
кандидат технических наук,
Открытое Акционерное Общество
Центральный научно-исследовательский институт
материалов,
начальник отдела конструкционной керамики
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования **«Белгородский
государственный технологический университет им.
В.Г. Шухова»**

Ведущая организация

Защита диссертации состоится 15 мая 2014 г. в 14.00 на заседании диссертационного
совета Д.002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по
адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А.
Байкова Российской академии наук. Автореферат см. на сайте www.imet.ac.ru

Автореферат разослан « » апреля 2014г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д.002.060.04
Кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В последние сорок лет потребности промышленности привели к тому, что в развитых странах начали разрабатываться и широко внедряться практически во всех технических отраслях новые керамические конструкционные материалы на основе нитрида и карбида кремния. Нитрид кремния и материалы на их основе обладают высокой рабочей температурой до 1400-1750°C, износостойкостью, химической инертностью, повышенной (особенно нитрид кремния) прочностью и трещиностойкостью [1-3]. Поэтому, появление указанных материалов позволило поставить вопрос о замене металлических изделий керамическими для работы в экстремальных термомеханических условиях, например, в горячей зоне газотурбинных и поршневых двигателей. Они уже нашли широкое применение в аэрокосмической, металлургической, химической, электронной и других отраслях промышленности. Из материалов на основе нитрида кремния изготавливаются клапаны двигателей внутреннего сгорания, роторы турбонаддува, запорная арматура, подшипники, режущий инструмент, уплотнители и другие изделия [4-6].

В работе, в качестве перспективного исходного сырья для получения керамики, использовали порошки отечественного нитрида кремния с содержанием α -фазы 95 %, полученные в ИСМ РАН методом СВС. Несмотря на то, что у метода СВС есть сложность с воспроизведением характеристик получаемых порошков, неоспоримые плюсы данного метода получения нитрида кремния это: простота метода, дешевизна, синтез нитрида кремния с содержанием α -фазы ≥ 95 %.

Нитрид кремния, как вещество с ковалентными связями для уплотнения требует использования активаторов спекания, в качестве которых, как правило, используют индивидуальные оксиды металлов, а также сочетания двух и более оксидов. В настоящее время, наиболее часто для получения керамики на основе нитрида кремния, используют добавки Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO , а также $Y_2O_3-Al_2O_3$ и оксиды редкоземельных металлов, температура обжига таких материалов выше 1750°C. Основной проблемой при использовании оксидных спекающих добавок является наличие остаточных межзёренных оксидных фаз, ухудшающих свойства керамики. Использование добавки алюминатов кальция эвтектического состава с температурой плавления 1600°C обеспечит снижение температуры обжига керамики на 100-150°C с сохранением значений основных механических свойств материала, благодаря образованию Ca-сиалона, свойства которого сопоставимы со свойствами нитрида кремния. Снижение температуры обжига приведет к экономии электроэнергии при получении керамики. А применение алюминатов кальция позволит снизить затраты на

исходные реактивы, по сравнению с наиболее часто используемыми спекающими добавками на основе оксидов редкоземельных металлов.

Цель работы

Цель работы заключалась в выявлении закономерностей взаимодействия Si_3N_4 с алуминатами кальция, формирования микроструктуры и исследовании механических свойств керамических материалов на основе СВС нитрида кремния с разным содержанием спекающей добавки в системах $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, полученных методами горячего прессования (ГП) и обжига в СВС-реакторе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Выявление характера взаимодействия компонентов, закономерностей формирования микроструктуры и исследование механических свойств керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, с разным содержанием спекающей добавки в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$.
- Изучение влияния состава и микроструктуры на механические свойства керамических материалов, полученных методом ГП и обжигом в СВС-реакторе.
- Изучение влияния дисперсности и концентрации нитрида алюминия на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства керамических материалов основе СВС порошка нитрида кремния, со спекающей добавкой алуминатов кальция.

Научная новизна работы

1. Изучены закономерности взаимодействия СВС $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с алуминатами кальция в температурном интервале 1500-1900°C и показано, что выше 1600°C в результате жидкофазного спекания нитрида кремния образуются $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Ca}$ -сиалон. Определены условия превращения алуминатов кальция в $\beta\text{-Ca}$ -сиалон в результате взаимодействия с нитридом кремния. Установлены концентрационные зависимости свойств керамических образцов на основе Si_3N_4 , полученных методом горячего прессования при температуре обжига 1650°C, от содержания спекающей добавки алуминатов кальция. Показано, что композиты « $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ + 10 мас.% алуминатов кальция» характеризуются прочностью при изгибе до 850 МПа, микротвердостью 19,5 ГПа, стойкостью к окислению до 1300°C.

2. Установлено, что спекание СВС $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с добавкой $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ в температурном интервале 1600-1900°C протекает по жидкофазному механизму с формированием в качестве основных фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Ca}$ -сиалона. Содержание AlN в исходной шихте влияет на соотношение $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Ca}$ -сиалона в керамике, при этом $\alpha \rightarrow \beta$ переход Si_3N_4 не наблюдается. Определены условия спекания методом горячего прессования в среде азота при температуре обжига 1650°C и получены керамические материалы на основе Si_3N_4 с 10 мас.% спекающей добавки алуминатов кальция, содержащие 3 мас.%, 5 мас.%, 7 мас.% AlN . Эти

материалы характеризуются прочностью при изгибе 620 МПа, стойкостью к окислению до 1300°C.

3. Разработан оригинальный способ получения керамики на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой алюминатов кальция во время сверхскоростного обжига (процесс поднятия температуры с выдержкой длится 10-15 мин) в СВС-реакторе при температуре обжига 1950°C. В данном способе совмещены процессы жидкофазного и реакционного спекания керамики. Установлена концентрационная зависимость плотности и прочности при изгибе получаемых керамических образцов от содержания порошка кремния в исходной шихте. Плотность обожженных в СВС-реакторе образцов при увеличении содержания кремния до 30 мас.% возрастает с 2,6 г/см³ до 3,02 г/см³, а механическая прочность при изгибе с 290 МПа до 540 МПа.

Практическая значимость работы

Разработаны основы технологии получения керамических материалов на основе нитрида кремния со спекающей добавкой алюминатов кальция методом горячего прессования, применение которой позволяет снизить температуру спекания керамики на основе нитрида кремния до 1650°C. При этом керамические материалы, представленные в работе, не уступают по характеристикам мировым аналогам, полученным методом горячего прессования. По результатам исследований можно рекомендовать данный материал для применения в качестве подшипников скольжения, тиглей, при создании деталей теплового тракта газотурбинных двигателей, футеровочного материала для защитных трубок, в которые вставляются термодпары.

Разработана уникальная технология получения керамики на основе нитрида кремния (полученного методом СВС) в процессе сверхскоростного обжига в СВС – реакторе, защищённая патентом РФ № 2458023 «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ» совместно с Российским химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева и Институтом структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук.

Положения, выносимые на защиту

1) Результаты физико-химического исследования взаимодействия между нитридом кремния и добавкой алюминатов кальция.

2) Результаты исследований по технологии керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой алюминатов кальция, полученных методом горячего прессования и результаты исследования их микроструктуры, фазового состава и механических свойств.

3) Результаты исследований по технологии керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой алюминатов кальция с различным содержанием и дисперсностью нитрида алюминия, полученных методом горячего прессования и результаты исследования их микроструктуры, фазового состава и механических свойств.

4) Результаты исследований по технологии керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой алюминатов кальция, полученных во время сверхскоростного обжига в СВС-реакторе и результаты исследования их микроструктуры, фазового состава и механических свойств.

Личный вклад соискателя

Личный вклад автора состоит в разработке методик проведения экспериментов и их аппаратурного оформления, непосредственном проведении экспериментов, обсуждении результатов и их оформлении в виде научных публикаций. Работа была выполнена в составе научного коллектива под руководством д.х.н. Каргина Ю.Ф.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены на конференциях: XVIII Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», Обнинск, 2007 г., VI Всероссийская научно-практическая конференция «Керамические материалы: производство и применение», Великий Устюг, 2007 г., «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2008 г., «Всероссийские конференции аспирантов и молодых научных сотрудников» Москва, ИМЕТ РАН, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013 г.

Публикации

Основное содержание работы изложено в 8 научных работах, 8 из которых - в списке отечественных журналов, рекомендованных ВАК, 1 патент РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, иллюстрирована 66 рисунками и 14 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 208 наименования. Работа состоит из введения, четырех глав (обзор литературы, исходные вещества и методы исследования, получение керамики методом горячего прессования и получение керамики методом обжига в СВС-реакторе), выводов и списка цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследования и сформулированы цели работы.

Первая глава посвящена обзору литературы по теме исследования и состоит из восьми разделов, в которых обсуждаются литературные данные по структуре и физико-химическим свойствам исходных порошков нитрида кремния, методы его синтеза. Описаны фазовые переходы нитрида кремния. Проанализированы литературные данные по методам получения керамики на основе нитрида кремния. Проведен анализ влияния используемых спекающих добавок на свойства получаемой керамики на основе нитрида кремния. Сформулированы основные направления и задачи исследования.

Во **второй главе** приведены методики синтеза и исследования полученных керамических материалов (образцов), характеристики исходных веществ и технические данные используемых приборов. При осуществлении поставленных задач использовали следующие основные экспериментальные методы исследования: гранулометрический анализ (анализатор размера частиц Netzsch Analysette 22 NanoTec), петрографические исследования, дифференциальный термический анализ (ДТА) (термоанализатор Netzsch STA 409 Luxx - совмещённый с квадрупольным масс-спектрометром), исследование процесса линейной усадки при спекании (дилатометр DIL 402 C, Netzsch), рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр Shimadzu 6000), электронно-микроскопические исследования (СЭМ) (Supra 50 VP), определение плотности образцов, определение механической прочности образцов (Instron 5581), измерение микротвёрдости (Micro-hardness Tester 401/402 MVD), измельчение и смешение порошков, методы обжига керамики (пресс горячего прессования Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20 и обжиг в СВС-реакторе СВС-30).

В качестве исходных материалов использовали порошки нитрида кремния и нитрида алюминия, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

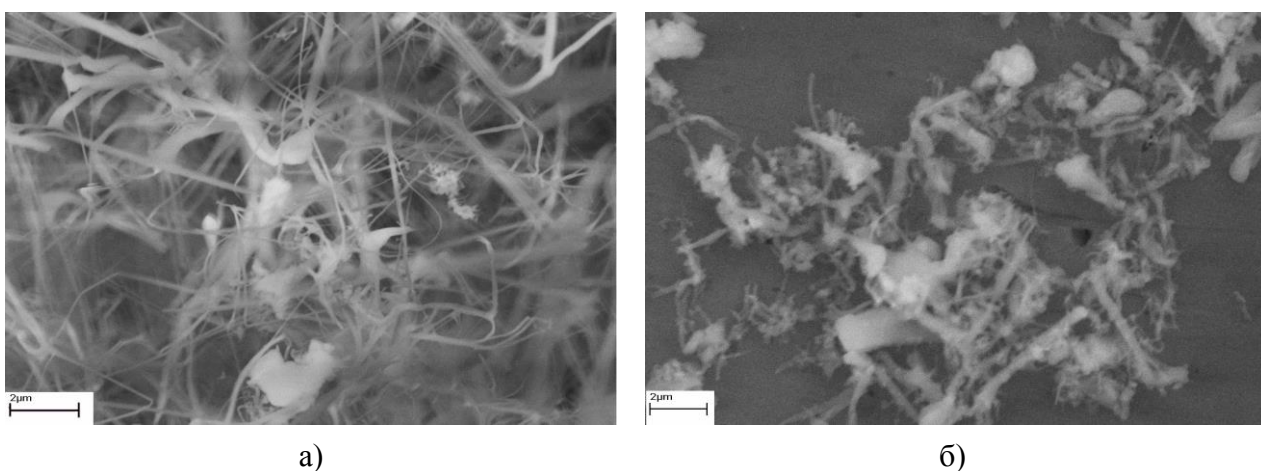


Рис. 1. Микроструктура порошков нитрида кремния: а) до измельчения; б) после измельчения.

Порошок Si_3N_4 , полученный методом СВС, представлял собой хорошо закристаллизованные волокнистые частицы нитрида кремния, со средним размером в длину

около 2 мкм и толщиной до 200 нм (рис. 1б). Содержание α -нитрида кремния не менее 95 %, удельная поверхность порошка - 8,2 м²/г. Содержание примесей: O₂=1,64 мас.%, Fe=0,023 мас.%.

Порошок нитрида алюминия AlN(1) (технический, для клеев герметиков) имеет состав: N₂ - н/м 33,0 мас.%, O₂ - н/б 1,2 мас.%, Fe - н/б 0,1 мас.%, C - н/б 0,05 мас.%; содержание основного вещества – не менее 96 %. Порошок нитрида алюминия AlN(2) имеет состав: N₂ - 32,8 мас.%, кислород 1,8 мас.%, железо - 0,1 мас.%, удельная поверхность - 5,9 м²/г. Порошок нитрида алюминия AlN(2) отличается от AlN(1) более высокой дисперсностью (Суд. = 5,9 м²/г), морфологией частиц, и более высоким содержанием кислорода. Порошки нитрида алюминия проходили те же стадии измельчения, что и порошок нитрида кремния.

В работе использовали технический кремний марки КР00 (ГОСТ2169-69).

Спекающую добавку алюминатов кальция выбирали на основании данных по фазовым равновесиям в системе Al₂O₃-CaO (рис. 2, состав E₂ = 33,5 мас.% CaO + 66,5 мас.% Al₂O₃) [7]. Для синтеза добавки смешивали Al(OH)₃ (марка ХЧ) и CaCO₃ (марка ХЧ) в вибромельнице с шарами из оксида циркония в среде спирта (соотношение по массе материал:шары = 1:5), полученный порошок сушили и протирали через сито (размер ячейки 0,063 мм). По данным ДСК и МС анализа состава газообразных продуктов разложения (рис. 3) исходной смеси, разложение Al(OH)₃ происходит в интервале температур 200-400°C, а CaCO₃ разлагается в интервале температур 600-850°C. Широкий экзотермический эффект образования алюминатов кальция имеет максимум около 1200°C. Для получения добавки

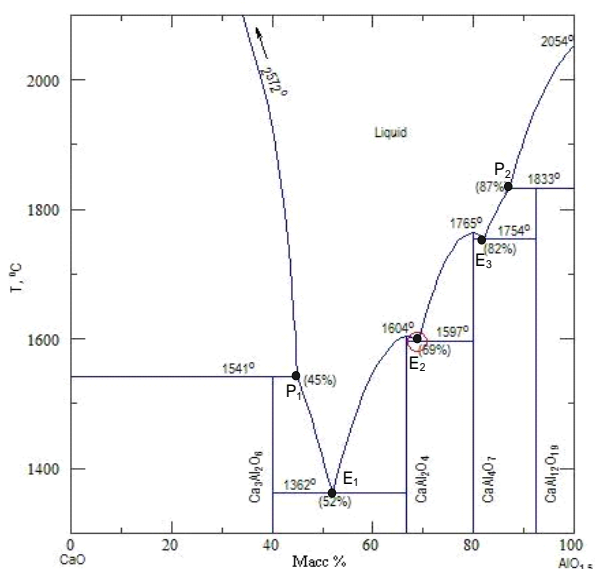


Рис. 2. Диаграмма состояния системы CaO - Al₂O₃ [7].

требуемого фазового состава смесь обжигали при температуре 1200°C в течение двух часов. После синтеза, добавку дезагрегировали в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 9 минут. По данным РФА (рис. 4а) синтез добавки алюминатов кальция при этих условиях проходит не до конца. Помимо основных фаз CaAl₂O₄ и CaAl₄O₇, так же присутствует фаза Ca₁₂Al₁₁O₃₃, что свидетельствует о том, что процесс синтеза добавки не полностью завершен. Поэтому проводили дополнительную термообработку добавки в

течение 4 часов, что обеспечило получение эвтектической смеси необходимого состава.

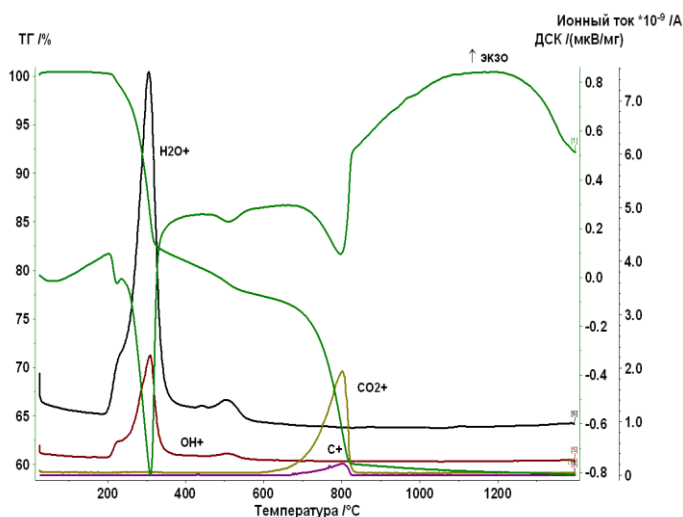


Рис. 3. ДТА и Масс-спектральный анализ газовой фазы при прокаливании смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CaCO_3 .

Результаты РФА после второй термообработки представлены на рис. 5б. Видно, что добавка представлена двумя фазами CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 , что соответствует выбранному нами составу. Кроме того, за счет стекловидной фазы образовались плотные спеки и увеличился размер как кристаллов (0,3-1 микрон), так и агрегатов (рис. 5). Для получения более однородных по размерам агрегатов проводили дезагрегацию добавки в планетарной мельнице, которая привела к уменьшению размеров агрегатов (до 3 мкм).

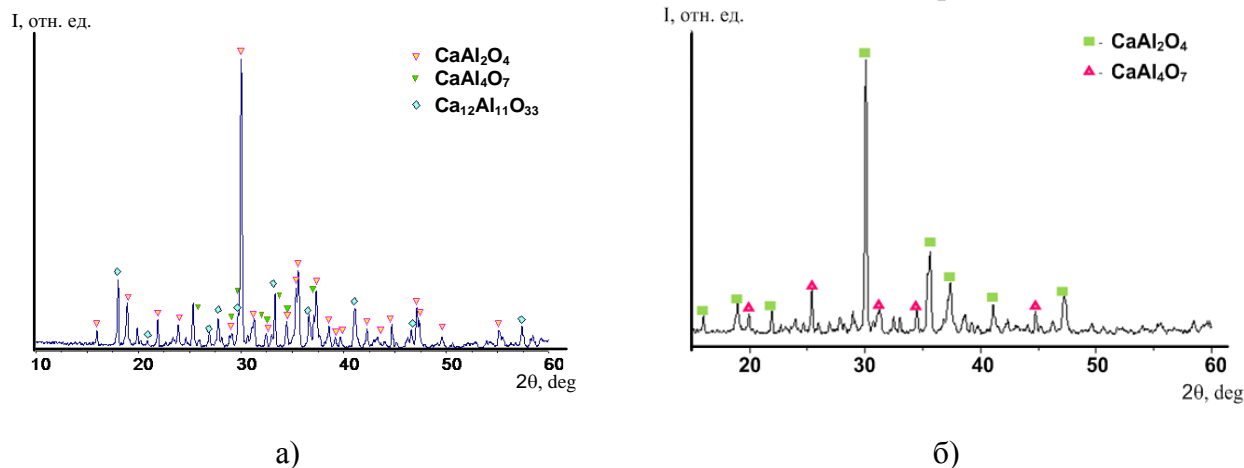


Рис. 4. Рентгенограмма добавки алюминатов кальция: а) после первой термообработки, б) после второй термообработки

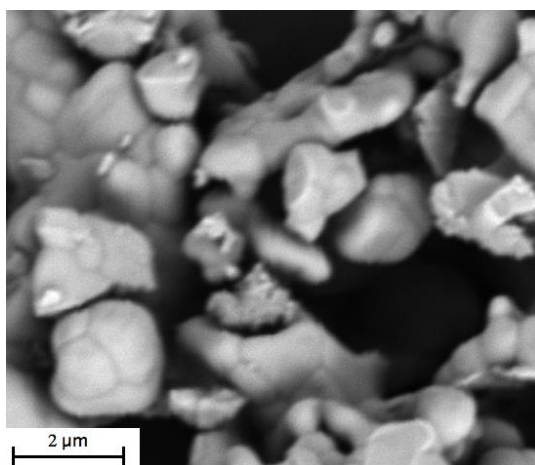


Рис. 5. Микроструктура порошка добавки алюминатов кальция

Третья глава посвящена получению керамики методом горячего прессования. В экспериментах по получению керамики использовали добавку, соответствующую точке эвтектики E_2 с $T_{пл.} = 1597^\circ\text{C}$ (рис. 2), что предполагает наличие жидкой фазы при обжиге выше 1600°C , обеспечивающей уплотнение керамики по жидкофазному механизму.

Определение условий обжига проводили экспериментально по результатам спекания смесей Si_3N_4 с 10 мас.% добавки состава E_2 . Шихту состава

$\text{Si}_3\text{N}_4 + 10 \text{ мас.}\% E_2$ прессовали в форме балочек с размерами $15 \times 5 \times 5$ мм, процесс

непрерывной усадки которых исследовали на dilatометре. Кривая усадки образцов данного состава представлена на рис. 6. Расчетная точка температуры начала усадки составляет 1515°C, температура максимальной скорости усадки - 1668°C (пунктирная кривая). Для уточнения температур, при которых наблюдаются максимумы скорости усадки, образцы данного состава обжигали на прессе горячего прессования при следующих параметрах: постоянной скоростью нагревания 5°C/мин до 1700°C, постоянным давлением при обжиге 30 МПа, в атмосфере азота. Как видно на рис. 7, при обжиге образцов в горячем прессе интенсивная усадка наблюдается при температурах 1450°C, 1550°C и 1650°C (которым отвечают соответствующие экстремумы на кривой dL/dT). Экспериментальные кривые усадки, полученные с помощью горячего прессования и dilatометрии, находятся в согласии между собой. Небольшое смещение по температуре обусловлено тем, что прикладываемое давление при горячем прессовании, по-видимому, снижает температуры различных реакций, происходящих во время спекания.

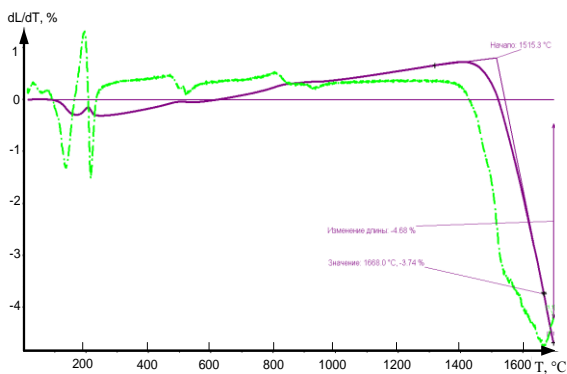


Рис. 6. Кривая усадки образца керамики из нитрида кремния с 10 мас.% добавки состава E₂.

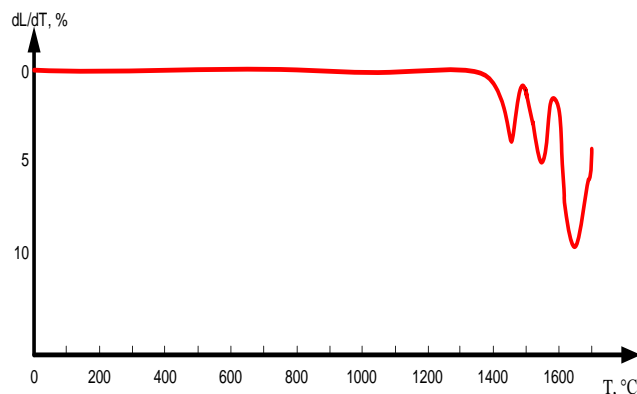


Рис. 7. Скорость усадки образцов из нитрида кремния с 10 мас.% добавки состава E₂ с во время обжига методом ГП с постоянным давлением 30 МПа.

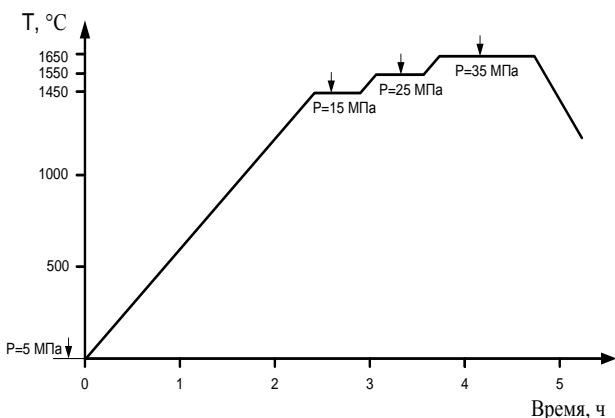


Рис. 8. Режим обжига керамики из нитрида кремния с 10 мас.% добавки состава E₂.

Для определения времени выдержки на каждой из промежуточных температур (характеризующейся постоянной скоростью усадки) проводили серии экспериментов на горячем прессе. Установлено, что при температурах 1450°C и 1550°C (рис. 7) постоянная скорость усадки наблюдается в течение примерно 30 мин. На основании данных dilatометрического анализа, результатов

обжига в процессе ГП и литературных данных составлен режим обжига керамики методом горячего прессования, график которого представлен на рис. 8.

Механические испытания горячепрессованной керамики показали, что изменение длительности выдержки от 1 до 1,5 часов практически не влияет на прочность при изгибе, а увеличение времени выдержки до 2 часов приводит к увеличению прочности образцов. Увеличение прочности керамики связано с увеличением плотности, которая является следствием протекания процессов спекания в материале (рис. 9, 10). Полученные результаты показывают (рис. 9, 10), что при температуре обжига 1600°C переход нитрида кремния из α - в β -форму в процессе жидкофазного спекания, происходит не полностью, что сказывается на свойствах получаемой керамики. Наилучшие свойства наблюдаются у керамических образцов, обжиг которых проводили при температуре 1650°C и времени выдержки 1 и 1,5 часа. При этих условиях получены однородные образцы с плотностью 3,15 г/см³, прочностью при изгибе до 850 МПа, микротвердостью по Виккерсу 17,5 ГПа (рис. 9, 10).

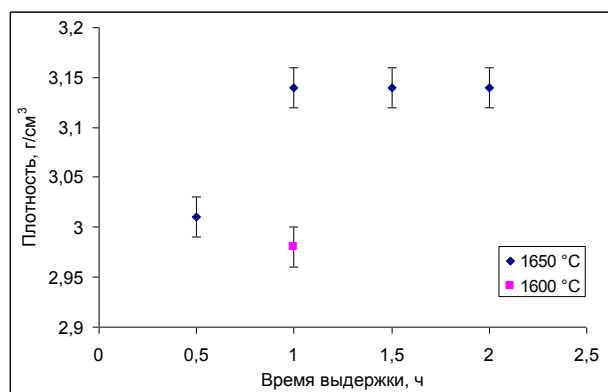


Рис. 9. Зависимость плотности керамики от времени выдержки обжига.

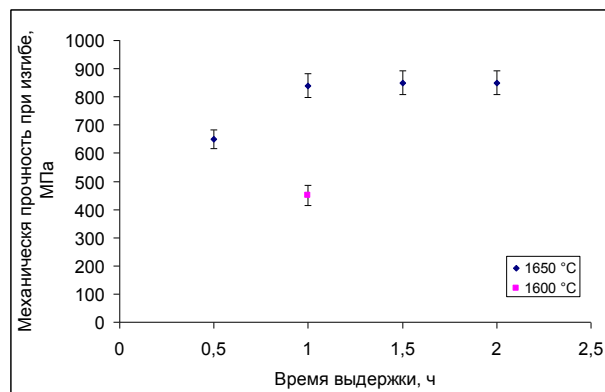


Рис. 10. Зависимость механической прочности при изгибе керамики от времени выдержки обжига.

Помимо времени обжига непосредственное влияние на свойства керамики оказывает содержание оксидных добавок. Для исследований использовали исходные смеси нитрида кремния с 5, 7, 10 и 15 мас.% добавки состава E₂. Обжиги методом горячего прессования проводили по выбранному режиму (рис. 8) с тремя последовательными выдержками при температурах 1450°C, 1550°C и 1650°C (выдержка в течении часа). Нитрид кремния представлен смесью α - и β -фаз, что говорит о частичном превращении α -фазы в процессе спекания при этих условиях (T=1650°C, P=30 МПа).

Интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах, относящихся к β -Si₃N₄ и фазе со структурой β -сиалона с увеличением содержания добавки возрастает, что говорит о том, что добавка алюминатов кальция способствует $\alpha \rightarrow \beta$ переходу нитрида кремния (рис. 11). Можно предположить, что процесс α -Si₃N₄ \rightarrow β -Si₃N₄ превращения осуществляется посредством механизма жидкофазного спекания. При температуре 1650°C

происходит существенное увеличение плотности композита, связанное с переходом от твердофазного к жидкофазному спеканию за счет плавления эвтектики состава E_2 в системе $CaO-Al_2O_3$. Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к увеличению плотности за счет $\alpha \rightarrow \beta$ превращения нитрида кремния.

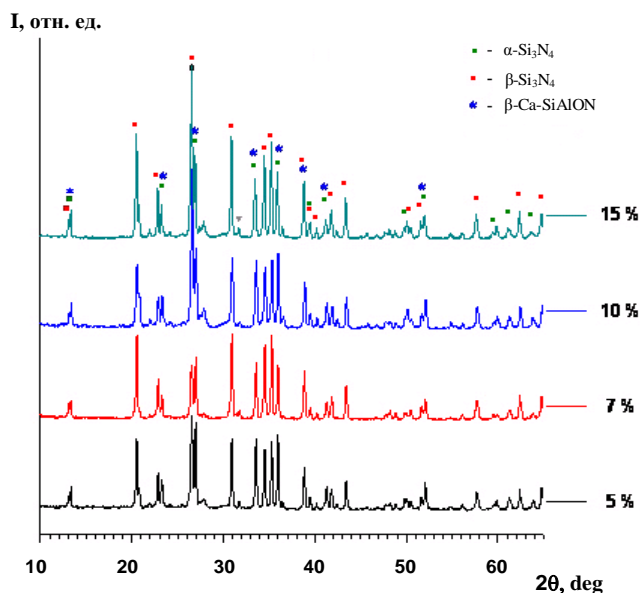


Рис. 11. Рентгенограммы керамики, полученной методом ГП при температуре 1650°C, с разным количеством добавки.

10 мас.% добавки E_2 (размеры скоплений второй фазы в этом образце не более 1,5 мкм, для других образцов около 2 мкм). Зерна $\beta-Si_3N_4$ (серые области на рис. 12) имеют игольчатую или равноосную (изометричную) форму. Межзёрная фаза (светлые области на рис. 12) окружает зерна $\beta-Si_3N_4$. На фотоснимках шлифов видно, что средний размер зерен $\beta-Si_3N_4$ составляет 1-2 мкм, с отдельно встречающимися кристаллами до 6 мкм. На рис. 12.а видно, что при содержании добавки 5 мас.% остается значительное количество закрытых пор, которые практически отсутствуют в образцах, полученных с использованием большего количества добавки (рис 12.б и 12.в).

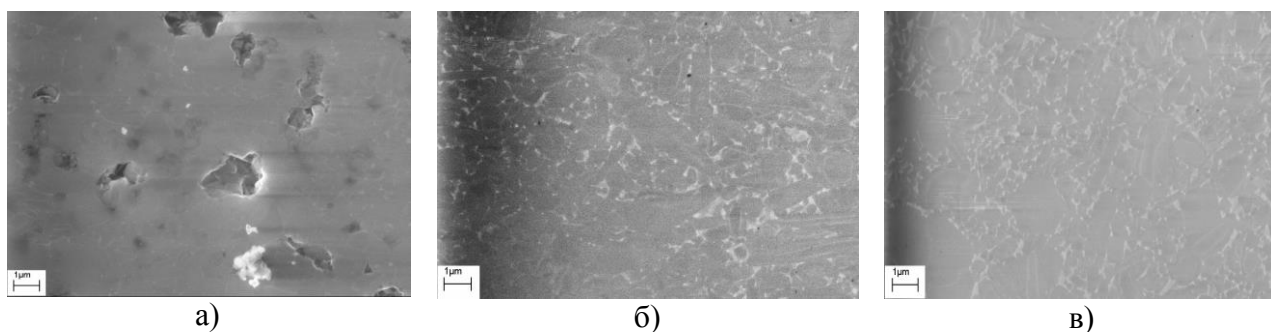


Рис. 12. Микроструктура керамики на основе нитрида кремния с содержанием добавки а) 5 мас.%, б) 10 мас.%, в) 15 мас.% (темно-серые области - Si_3N_4 , светло-серые области - сиалон).

Область между зернами Si_3N_4 , согласно РФА, представляет собой β -Ca-сиалон (обобщённая формула $M_{m/z}Si_{12-(m-n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$) вследствие взаимодействия добавки алюминатов кальция с нитридом кремния.

Основная фаза состоит из хаотически распределенных вытянутых кристаллов Si_3N_4 , с размером по длинной оси до 2 мкм (для 5 мас.% добавки) - 6 мкм (для 15 мас.% добавки), которые образуют плотный каркас. Более равномерное распределение межзёрных фаз наблюдается в образцах, содержащих

По данным РФА (рис. 11) фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ переход Si_3N_4 в керамике с 5 мас.% и 7 мас.% добавки состава E_2 не завершен, и образцы характеризуются преобладанием α -фазы (о чем говорит соотношение интенсивностей дифракционных максимумов фаз на рентгенограммах). Для получения более плотной керамики необходимы более высокие температуры спекания. При содержании 10 мас.% и 15 мас.% добавки состава E_2 в образцах, в качестве основных, наблюдаются фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Ca}$ -сиалон, в результате чего формируется более плотная керамика с более высокими свойствами (рис. 13, 14).

У керамики с содержанием добавки 10 мас.% отмечается более плотное срастание зерен нитрида кремния и меньшее содержание межзёренной фазы, что и определяет большее значение механической прочности (850 МПа) и микротвердости по Виккерсу (19,5 ГПа), по сравнению с керамикой с содержанием добавки состава E_2 15 мас.% (810 МПа и 19,2 ГПа) (рис. 14). По-видимому, это обусловлено тем, что свойства керамики с 10 мас.% добавки состава E_2 определяются свойствами непосредственно нитрида кремния. На свойства керамики с 15 мас.% добавки состава E_2 большее влияние оказывает межзеренная фаза- $\beta\text{-Ca}$ -сиалона, т.к. механические свойства сиалона немного ниже, чем у нитрида кремния, и рост его содержания выше 10 мас.% приводит к некоторому снижению механической прочности.

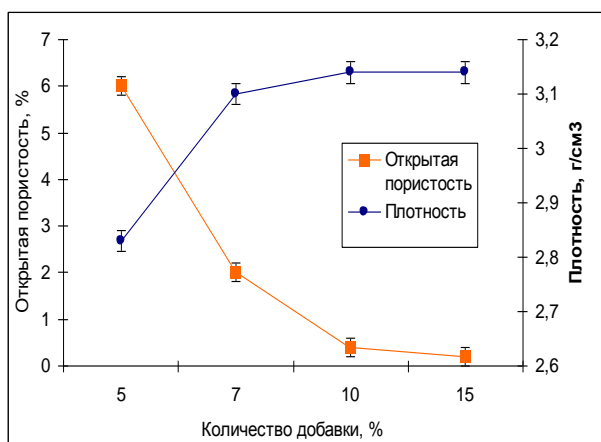


Рис. 13. Зависимость открытой пористости и плотности керамики от количества добавки.

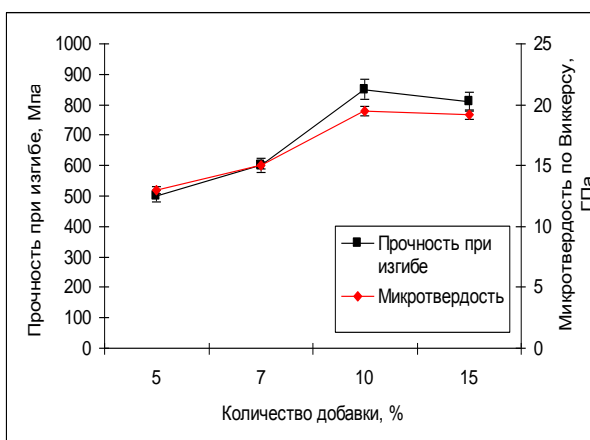


Рис. 14. Зависимость прочности при изгибе и микротвердости по Виккерсу керамики от количества добавки.

Исследования устойчивости керамических образцов к окислению на воздухе проводили с помощью термогравиметрического анализа и экспериментов по прокаливанию при 1300°C на воздухе. Результаты экспериментов приведены на рис. 15, из которых следует, что керамика, полученная методом горячего прессования, содержащая 5-15 мас.% спекающей добавки в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, устойчива на воздухе до температуры 1300°C .

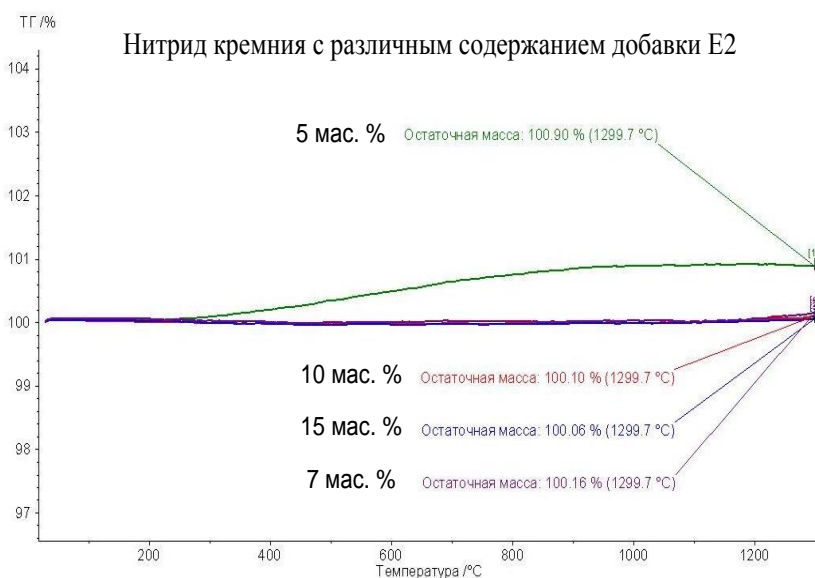


Рис. 15. Кривые окисления образцов керамики с различным содержанием добавки E₂.

Керамика с 5 мас.% добавки ведет себя наиболее нестабильно, что связано с преобладанием в её составе α -Si₃N₄, который активно окисляется при температурах выше 1000°C, а также относительно высокой пористостью образцов. Керамика, содержащая 7 мас.% добавки состава E₂, представляет интерес в связи с решением задачи снижения концентрации спекающей оксидной добавки. Как известно из литературы, чем меньше в керамике на основе Si₃N₄ вторичных фаз с более низкими прочностными характеристиками (обусловленных необходимостью использования спекающих оксидных добавок), тем выше механические свойства. Поэтому, образцы с 7 мас.% добавки состава E₂ изучены более детально. Кроме того, при температуре обжига 1650°C у данной керамики отмечаются достаточно высокие механические свойства: прочность при изгибе до 620 МПа, микротвердость по Виккерсу 16 ГПа, плотность 3,10 г/см³. Очевидно, что обжиг при температуре 1650°C недостаточен для получения плотной керамики с 7 мас.% добавки состава E₂, и в экспериментах температуру обжига повышали в интервале 1600-1750°C с шагом в 50°C. Свойства керамики с 7 мас.% добавки состава E₂, полученной методом горячего прессования, в зависимости от температуры обжига, представлены в таблице 1. С увеличением температуры обжига наблюдается увеличение плотности, прочности и микротвердости керамики, а также возрастает стойкость к окислению. Наилучшие результаты достигнуты при температуре обжига 1750°C. У керамики, обожжённой при температуре 1750°C, отмечены наилучшие свойства при комнатной температуре 810 МПа, прочность при изгибе, измеренная при температуре 1400°C составила 400 МПа (табл. 1).

Таблица 1. Свойства керамики на основе Si_3N_4 с 7 мас.% добавки состава E_2 при разных температурах обжига (время выдержки 1,5 ч)

Температура, °С	Плотность, г/см ³	Механическая прочность на изгиб при 20°С, МПа	Микротвердость по Виккерсу, ГПа	Механическая прочность на изгиб при 1400°С, МПа
1650	3,10	600	16	-
1700	3,11	720	16,5	-
1750	3,16	810	18,2	400

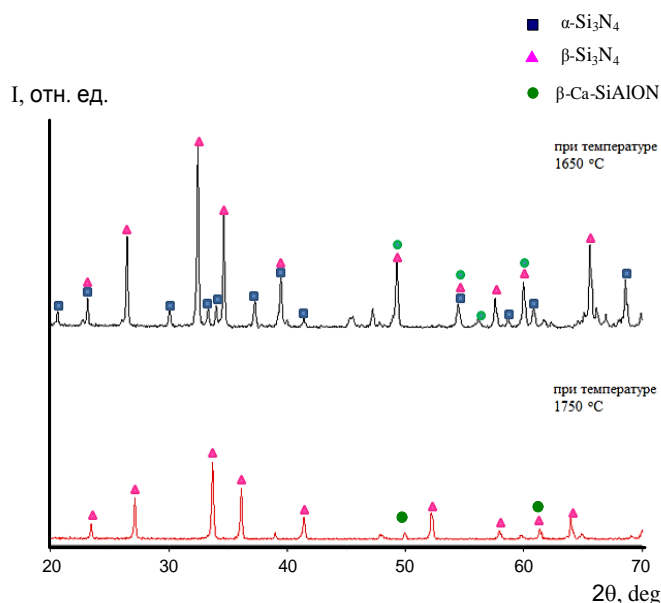


Рис. 16. Рентгенограмма керамики, полученной методом ГП при температурах 1650°С и 1750°С, с 7 мас.% добавки состава E_2 .

На рентгенограмме (рис. 16) и из таблицы 1 видно, что с увеличением температуры спекания одновременно с уплотнением материала уменьшается содержание α -фазы нитрида кремния вследствие $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. При этом, на начальной стадии спекания керамики при температуре 1650°С процесс уплотнения еще не завершился. С увеличением температуры спекания до 1750°С образование β - Si_3N_4 идет более интенсивно. На рентгенограмме керамики видно, что при температуре спекания 1750°С основной фазой является β - Si_3N_4 , что обеспечивает большую плотность и получение спеченной керамики с более высокими свойствами. Основной межзёренной фазой является β -Са-сиалон, но его количество незначительно. β -Са-сиалон способствует уплотнению материала, равномерно распределяясь в межзёренном пространстве, не снижая свойств керамики.

Таким образом, при использовании метода горячего прессования при температуре обжига 1650°С получена керамика на основе нитрида кремния с 10 мас.% добавки состава E_2 со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 850 МПа, микротвердость по Виккерсу 19,5 ГПа, плотность 3,14 г/см³ и стойкость к окислению до 1300°С. Методом горячего прессования при температуре обжига 1750 °С получена керамика на основе нитрида кремния с 7 мас.% добавки состава E_2 со

следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 810 МПа, прочность при изгибе при 1400°C до 400 МПа, микротвердость по Виккерсу 17,2 ГПа, плотность 3,15 г/см³ и стойкость к окислению до 1400°C.

Четвертая глава посвящена получению керамики методом обжига в СВС-реакторе. В качестве исходной шихты использовали смесь порошка нитрида кремния с добавкой добавки состава E₂, вводимой в количестве 7, 10 и 15 мас.%. Так же в исходную шихту добавляли до 30 мас.% элементарного кремния. Использование элементарного кремния связано с частичным реакционным спеканием, т.к. во время реакционного спекания получаемый материал увеличивается в объёме, что способствует заполнению внутренних пор. Прессование образцов в виде балочек проводили в металлической форме 40×4 на гидравлическом прессе (давление 175 МПа) с использованием в качестве временной технологической связки парафина, который потом выжигали при температуре 600°C.

Обжиг сырцов выполняли в промышленном реакторе СВС-30 с рабочим объемом 30 литров в атмосфере азота. Давление азота в реакторе составляло 50 атм.

Спекание образцов проводили в засыпке из нитрида кремния и кремния. Соотношение компонентов засыпки Si:β-Si₃N₄=45:55. Масса засыпки составляла 5 кг. Сначала на лодочку засыпали первый равномерный слой шихты (50 мм) и на него аккуратно помещали образцы. После чего, образцы покрывали вторым слоем засыпки.

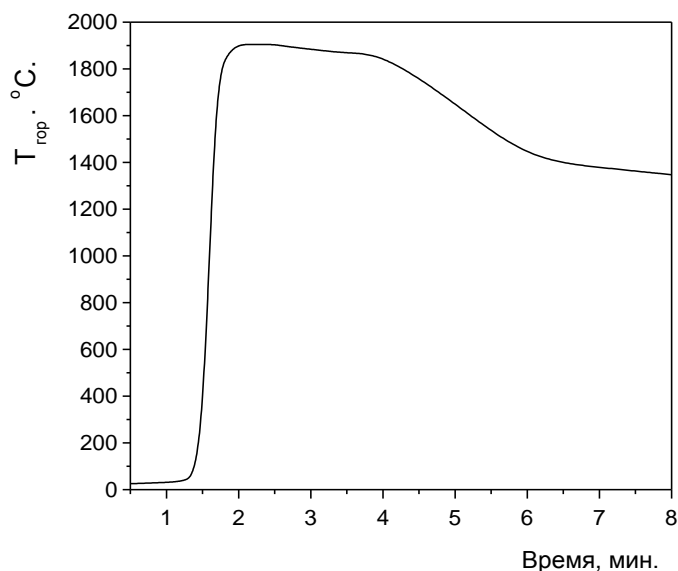


Рис. 17. Режим обжига в реакторе СВС.

Инициирование процесса СВС осуществляли подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, которая касалась поджигательной смеси, состава Ti+C. В результате формировалась волна горения, которая распространялась по не нагретому веществу горизонтально. Состав засыпки с соотношением компонентов засыпки Si:β-Si₃N₄=45:55 выбран исходя из температуры ее горения, составляющей примерно 1900°C (рис. 17). Обжиг на основе шихты с соотношением компонентов засыпки Si:β-Si₃N₄=50:50 обеспечивает температуру горения около 2000°C, что приводит к частичной или полной диссоциации образцов.

Характер микроструктуры всех керамических образцов аналогичен, поэтому можно выделить две составляющие - основную фазу и фазу, относящуюся к межзеренной области (рис. 18).

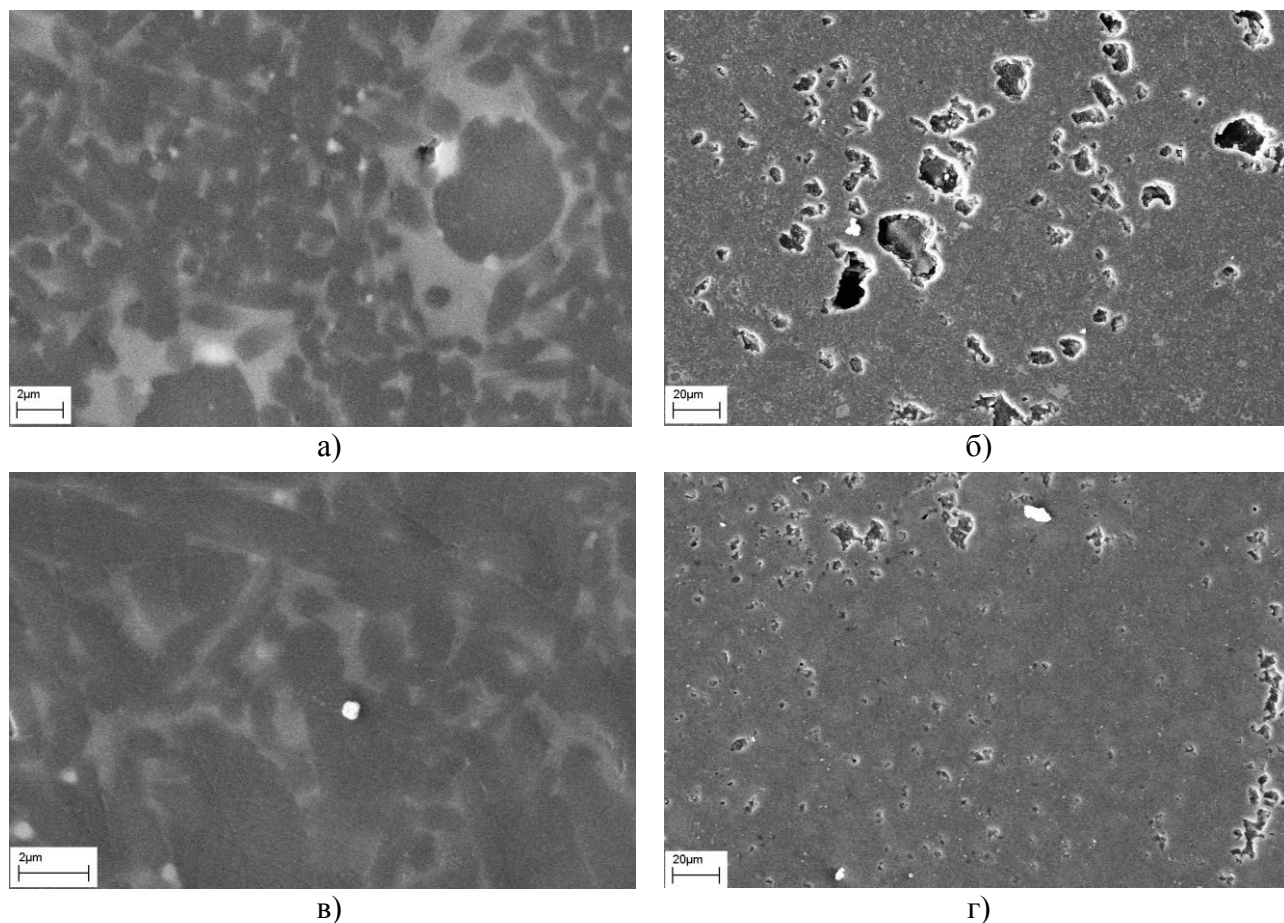


Рис. 18. СЭМ керамики нитрида кремния с добавкой состава E₂ при разном увеличении: а) и б) без добавления Si; в) и г) с 30 мас. % Si.

Нитрид кремния представлен только β-фазой, что говорит о полном превращении α-фазы в β- в процессе спекания в этих условиях (рис. 19). Область между зернами Si₃N₄ представляет собой β-Са-сиалон $M_{m/z}Si_{12-(m-n)}Al_{(m+n)}O_nN_{16-n}$ вследствие взаимодействия добавки с нитридом кремния. Результаты исследования нитрида кремния спечённого с разным количеством спекающей добавки алюминатов кальция без введения кремния показывают, что полученные образцы характеризуются высокой пористостью и низкой плотностью (рис. 18, 20, 21). Открытая пористость у образцов с 7 мас.% добавки состава E₂ достигала 26,5 %. Ввиду этого в исходную шихту добавляли до 30 мас.% Si с целью снижения закрытой пористости образцов и увеличению размеров зерна за счет образования вторичного нитрида кремния. Как видно на рис. 18, добавление 30 мас.% Si в исходную шихту уменьшает величину закрытой пористости образцов, способствует росту зерна нитрида кремния от 2 до 4 мкм, повышению плотности, снижению открытой пористости и увеличению прочности при изгибе до 540 МПа (рис. 18, 19, 20).

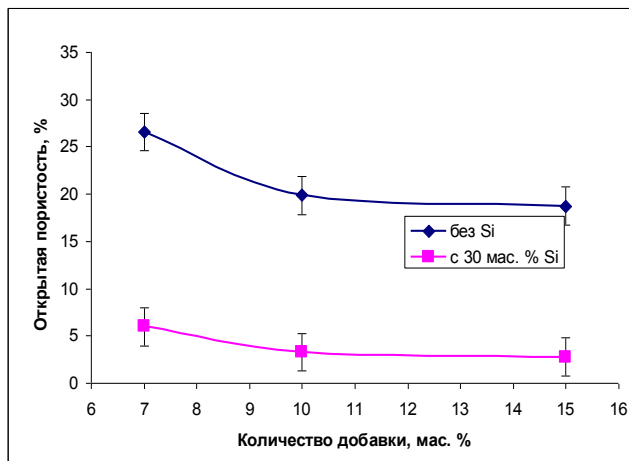


Рис. 19. Зависимость открытой пористости керамики от количества добавки состава E₂ и вводимого Si.

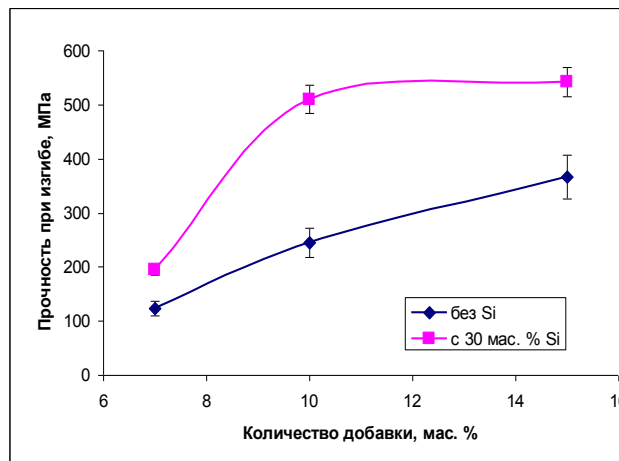


Рис. 20. Зависимость прочности при изгибе керамики от количества добавки состава E₂ и вводимого Si.

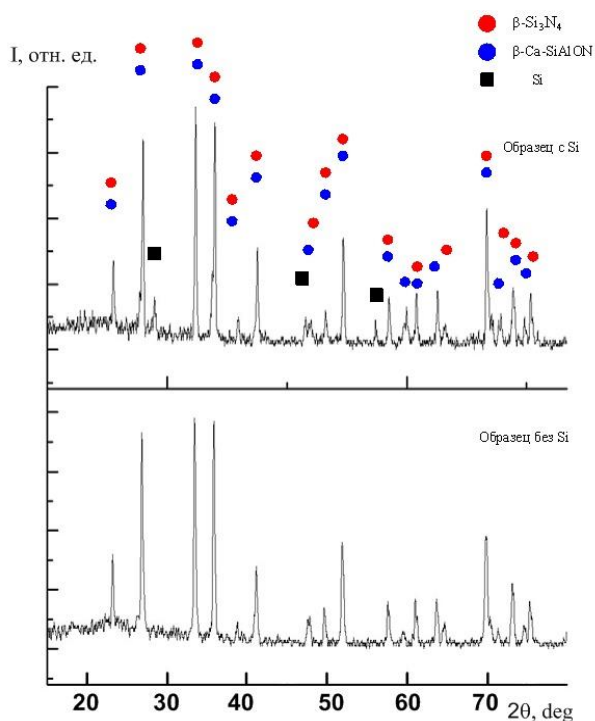


Рис. 21. Рентгенограммы керамики с 15 мас.% добавки состава E₂, обожженных в СВС реакторе.

Однако на рентгенограмме (рис. 21) отмечается присутствие кремния в керамике, что говорит о том, что не весь кремний за короткое время СВС процесса успевает прореагировать с азотом, или остается в порах, куда не смог проникнуть азот.

Таким образом, при использовании метода обжига в СВС-реакторе низкого давления СВС-30 получена керамика на основе нитрида кремния с 15 мас.% добавки состава E₂ и 30 масс. % Si со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 540 МПа и плотность 3,09 г/см³.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие между α - Si_3N_4 и спекающей добавкой эвтектического состава в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (E_2 , $T_{\text{пл.}}=1600^\circ\text{C}$) в интервале температур 1500 - 1750°C . Показано, что процесс спекания при температурах выше 1600°C происходит по жидкофазному механизму и сопровождается взаимодействием α - Si_3N_4 с добавкой с образованием β -Ca-сиалона. Увеличение содержания спекающей добавки E_2 от 5 мас.% до 15 мас.% способствует интенсификации $\alpha \rightarrow \beta$ превращения нитрида кремния и образованию β -Ca-сиалона. Установлено, что добавление порошка нитрида алюминия в исходную шихту Si_3N_4 со спекающей добавкой состава E_2 приводит к образованию межзёренных фаз на основе альфа- и бета-Ca-сиалона. Увеличение содержания AlN в исходной шихте способствует более полному превращению оксинитридной добавки в α -Ca-SiAlON, а также влияет на соотношение α - Si_3N_4 и α -Ca-SiAlON в керамике, при этом $\alpha \rightarrow \beta$ переход Si_3N_4 не наблюдается.

2. Определены условия получения методом горячего прессования керамики на основе нитрида кремния с 10 мас.% спекающей добавки алюминатов кальция эвтектического состава E_2 со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 850 МПа, микротвердость по Виккерсу $19,5$ ГПа, плотность $3,14$ г/см³ и стойкость к окислению до 1300°C . Определены условия получения керамики на основе нитрида кремния с 7 мас.% добавки состава E_2 со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 820 МПа, прочность при изгибе при 1400°C до 400 МПа, микротвердость по Виккерсу $17,2$ ГПа, плотность $3,15$ г/см³ и стойкость к окислению до 1400°C .

3. Методом горячего прессования в среде азота при температуре обжига 1650°C экспериментально изучены условия синтеза и зависимость свойств керамики на основе Si_3N_4 с 10 мас.% спекающей добавки состава E_2 от содержания ($3, 5, 7$ мас.% AlN), дисперсности и химического состава нитрида алюминия. Установлено, что керамика, полученная из исходной шихты, содержащая 3 мас.% крупнозернистого порошка нитрида алюминия (№1) имеет наилучшие показатели: прочность при изгибе 620 МПа и стойкость к окислению до 1300°C .

4. Определены условия получения керамики на основе нитрида кремния с 15 мас.% спекающей добавки состава E_2 и 30 мас.% Si методом обжига в СВС-реакторе низкого давления СВС-30 со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 540 МПа и плотность $3,09$ г/см³. Установлено, что добавление Si в исходную шихту, способствует уменьшению закрытой пористости и увеличению размеров зерна за

счет образования вторичного нитрида кремния, что приводит к увеличению плотности и прочности при изгибе полученных керамических образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Thümmeler F. Engineering ceramics // Journal of the European Ceramic Society, 1990. V. 6. I. 3. P. 139-151.
- 2) Romashin A. G., Vikulin V. V. Structural ceramics for engines // Ceramics today - tomorrow's ceramics // Proc of the International Symposium on Modern Ceramics Technologies, Montecatini, Itali, 1990. P. 2725-2730.
- 3) Butler E. G. Engineering ceramics: Applications and testing requirements Original Research Article International Journal of High Technology Ceramics, 1988. V. 4, I. 2–4. P. 93-102
- 4). Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения // Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
- 5). Огнеупоры и их применение // Metallurgia, 1984. 446 с.
- 6) Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе // Metallurgia, 1984. 136 с.
- 7) Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы // Наука, 1969. 822 с.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. **Лысенков А. С.**, Захаров А. И., Закоржевский В. В. Керамика на основе порошков нитрида кремния, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Стекло и Керамика, 2007. № 3. С. 17-19.
2. **Лысенков А. С.** Получение керамики на основе нитрида кремния с добавками муллита и иттрий-алюминиевого граната. // Перспективные материалы, 2008. Специальный выпуск. № 5. Материалы V Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. М., Интерконтакт Наука. С. 421-423.
3. Ивичева С. Н., **Лысенков А. С.**, Каргин Ю. Ф., Овсянников Н. А., Чернявский А. С., Аладьев Н. А., Куцев С. В., Шворнева Л. И. «Нановолокна Si₃N₄ для конструкционной керамики» // Перспективные материалы. Специальный выпуск (Труды 1-ой Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества»), 2008. № 6. С. 143-146.
4. Каргин Ю. Ф., **Лысенков А. С.**, Ивичева С. Н., Захаров А. И., Попова Н. А., Закоржевский В. В. Влияние добавок соединений системы Al₂O₃-CaO на спекание керамики из нитрида кремния. // Материалы IV международной научно-технической конференции «Современные

методы и технологии создания и обработки материалов. Многофункциональные материалы в современной технике и методы их получения. Материалы для микро- и наноэлектроники», Минск, 2009. Т. I. С. 122-125.

5. **Лысенков А. С.**, Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Захаров А. И., Попова Н. А. МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ СО СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ В СИСТЕМЕ Al_2O_3 -CaO. // Материалы 7 ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ. Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы); Воронежский государственный университет. — Воронеж: Научная книга, 2009. С. 233-235

6. **Лысенков А. С.** Влияние количества добавки системы Al_2O_3 – CaO на свойства керамики из нитрида кремния. // Сборник статей VI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. (Под редакцией академика РАН Ю.В. Цветкова и др). М: Интерконтакт Наука. 17-19 ноября, 2009, Москва.

7. Каргин Ю. Ф., Ивичева С. Н., Овсянников Н. А., **Лысенков А. С.**, Чернявский А. С., Аладьев Н. А., Куцев С. В. Нановолокна нитрида кремния. // Неорганич.материалы, 2009. Т. 45. № 5. С. 565-570.

8. Каргин Ю. Ф., Ивичева С. Н., **Лысенков А. С.**, Аладьев Н. А., Куцев С. В., Шворнева Л. И. Образование нитевидных кристаллов карбида кремния из нитрида кремния. // Неорганич.материалы, 2009. Т. 45. № 7. С. 820-828.

9. Каргин Ю. Ф., **Лысенков А. С.**, Ивичева С. Н., Захаров А. И., Попова Н. А., Солнцев К. А. Микроструктура и свойства керамики из нитрида кремния с добавками алюминатов кальция // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892-896.

10. Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., **Лысенков А. С.**, Баранова О. В. Микроструктура и свойства керамики Si_3N_4 с добавками алюминатов кальция и нитевидных кристаллов SiC. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 9. С. 1052-1058.

11. **Лысенков А. С.** «Керамика из нитрида кремния с добавкой в системе CaO- Al_2O_3 , полученной золь-гель методом» // Сб. материалов VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. М.: Интерконтакт Наука, 2010. ИМЕТ РАН. С. 245-247.

12. **Лысенков А. С.** Получение конструкционной керамики на основе Si_3N_4 и Ca - сиалона. // Ф50 VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", г. Москва, 15-18 ноября 2011 г. ИМЕТ РАН. С. 94-296.

13. Каргин Ю. Ф., **Лысенков А. С.**, Ивичева С. Н., Закоржевский В. В., Боровинская И. П., Куцев С. В., Солнцев К. А. Керамика Si_3N_4 с модифицирующими добавками фаз системы

CaO-Al₂O₃-AlN, полученная горячим прессованием // Неорганические материалы, 2012. Т. 48. № 11. С. 1291-1296.

14. Каргин Ю. Ф., **Лысенков А. С.**, Ахмадуллина Н. С., Ищенко А. В., Викторов Л. В., Тесленко О. С., Шульгин Б. В., Спирина А. В., Соломонов В. И. Синтез и радиолуминесцентные характеристики Ca-сиалонов // Вузовско-академический сборник "Проблемы спектроскопии и спектрометрии", 2011. В. 29. С. 106-113.

15. Каргин Ю. Ф., Ахмадуллина Н. С., **Лысенков А. С.**, Ашмарин А. А., Ищенко А. В., Викторов Л. В., Тесленко О. С., Шульгин Б. В., Спирина А. В., Соломонов В. И., Солнцев К. А. Синтез и катодолуминесцентные характеристики Ca-сиалонов, легированных европием // Неорганические материалы, 2012. Т. 48. № 8. С. 942-947.

16. Каргин Ю. Ф., Ивичева С. Н., **Лысенков А. С.**, Овсянников Н. А., Шворнева Л. И., Солнцев К. А. Композиты Si₃N₄/TiN, полученные из порошков Si₃N₄, модифицированных TiO₂. // Неорганические материалы, 2012. Т. 48. № 9. С. 1017–1022.

17. **Лысенков А. С.** Влияние дисперсности и количества AlN на свойства керамики Si₃N₄ с 10 мас.% добавки в системе CaO-Al₂O₃ // IX Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 2012. С. 325-327.

18. **Лысенков А. С.** Получение конструкционной керамики на основе Si₃N₄ с 7 % добавки CaO-Al₂O₃ методом горячего прессования. // X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», Москва, 22-25 октября, 2013. Сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН. 2013. С. 160-161.

19. Солнцев К. А., Каргин Ю. Ф., **Лысенков А. С.**, Ивичева С. Н., Ахмадулина Н. С., Овсянников Н. А.. Керамические композиты на основе нитрида кремния // Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН — 75 лет. Сб. научных трудов под ред. академика К.А. Солнцева. М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 762-779.

Патенты:

1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ. Номер патента 2458023. Боровинская И.П., Загоржевский В.В., Захаров А.И., Каргин Ю.Ф., **Лысенков А.С.**, Попова Н.А. Заявка: 2011108975/03, 11.03.2011; Дата начала отсчета срока действия патента: 11.03.2011; Дата подачи заявки: 11.03.2011; Опубликовано: 10.08.2012, Бюл. № 22.

А также 11 статей в сборниках трудов научных мероприятий и тезисов докладов на Российских и международных конференциях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Каргину Ю. Ф. Автор выражает благодарность академику Солнцеву К. А. за постоянное внимание и поддержку работы. Автор выражает благодарность коллективу лаборатории № 33 физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН и лично к.г.-м.н. Ивичевой С. Н., к.х.н. Ахмадуллиной Н. С. и Титову Д. Д. за помощь в проведении экспериментов, обсуждении результатов и оформлении диссертационной работы.

Автор благодарит за помощь в проведении инструментальных анализов сотрудников ИМЕТ РАН к.х.н. Куцева С. В., к.х.н. Шворневу Л. И., к.т.н. Ашмарина А. А., к.т.н. Егорова А. А., к.т.н. Федотова А. Ю., к.т.н. Гольдберг М. А, к.т.н. Севостьянова М. А, Петракову Н. В.

Автор выражает особую благодарность сотрудникам РХТУ им. Д.И. Менделеева к.т.н. Захарову А. И. и Поповой Н. А. за помощь в проведении экспериментов, обсуждении результатов и ценные советы.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИСМАН (г. Черноголовка) д.т.н. Боровинской И. П. и к.т.н. Закоржевскому В. В. за помощь в проведении экспериментов.

Благодарность автор также выражает всем близким и родным за поддержку.