

№ а 20091415 ; заявл. 05.10.09 ; опубл. 28.02.12 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2012. – № 1. – С. 143.

10. Заявка № и20130804 от 08.10.2013 на выдачу патента РБ на полезную модель «Установка для обработки металлического порошка» авторы – В.М. Константинов, В.Г. Дашкевич, В.Г. Щербаков.

11. Щербаков, В.Г. Анализ технологических свойств диффузионно-легированных наплавочных материалов, подверженных предварительной высокотемпературной обработке / В.Г. Щербаков // Наука – образованию, производству, экономике: материалы 9-ой Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2011 г.: в 3 т. / Белорус. нац. техн. ун-т; редкол.: Б.М. Хрусталеv [и др.]. – Минск, 2011. – Т. 1. – С. 346.

12. Щербаков, В.Г. Влияние кратковременного высокотемпературного воздействия и предварительного диффузионного легирования на температуру плавления сплавов на железной и медной основах / В.Г. Щербаков, П.С. Чугаев // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 10-й Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 12–14 сент. 2012 г. / Нац. акад. наук Беларуси; редкол.: П.А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2012. – 325 с.

УДК 621.777.016.2:666.63:519.2

Е.С. ГОЛУБЦОВА, д-р техн. наук (БНТУ),
Н.Б. КАЛЕДИНА (БГТУ),
В.С. НИСС, канд. техн. наук (БНТУ)

**ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ
ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ
ИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ. СООБЩЕНИЕ I.
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЙ И МАССОВОЙ
ДОЛИ Y_2O_3 НА ПРЕДЕЛ ПРОЧНОСТИ ПРИ ИЗГИБЕ**

Исследованию и усовершенствованию структуры горячепрессованных материалов посвящено много работ [1–3], в результате чего достигнуты определенные успехи в повышении уровня характеристик конструкционной и инструментальной керамики, расширены

представления о взаимосвязи ее состава, технологии, структуры и свойств. Однако до сих пор в силу ряда причин остается актуальным вопрос синтеза конструкционной керамики, работающей в экстремальных условиях, в частности, в окислительной среде при температурах свыше 1200 °С [4]. Исследование влияния дополнительной термообработки, неоксидных активирующих добавок и других методов на повышение свойств керамики при высоких температурах применительно к серийному производству изделий и конструкционной керамики не дает воспроизводимых положительных результатов.

Дело в том, что наряду с недостаточным уровнем прочности нерешенной проблемой остается большой статистический разброс значений ее свойств в широком диапазоне температур. Это связано с характеристиками микро- и макроструктуры керамики, являющейся сравнительно крупнозернистым материалом, а также со значительной неоднородностью зерен по размерам и фазового состава.

Формированию такой структуры способствуют также недостатки методов традиционной технологии получения керамики (например, внесение загрязнений при размоле и смешивании порошков, трудности достижения однородности шихты для горячего прессования при смешивании ее компонентов и т.д.).

Общей предпосылкой для синтеза высокопрочной керамики и обеспечения надежности материала в изделиях является принципиальная необходимость создания тонкозернистой структуры в сочетании с узким распределением зерен по размерам и однородным (равномерным) распределением фаз.

В настоящей работе рассматривали использование ультрадисперсных порошков технологии горячего прессования [5]. Основное внимание было уделено взаимосвязи структуры и свойств нитридной керамики, установлению математической связи между ними, выявлению основных факторов, влияющих на прочность и трещиностойкость этого материала.

При проведении экспериментов применяли ультрадисперсные порошки плазмохимического синтеза системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$, которые отличаются повышенной удельной поверхностью ($55 \text{ м}^2/\text{г}$), химической активностью, сложным фазовым составом.

Были исследованы четыре основные серии композиционных порошков с массовой долей оксида иттрия в пределах 2–15 %, а также керамический материал, полученный из этих порошков.

Горячее прессование проводили с использованием индукционного нагрева в графитовых пресс-формах в среде азота при температуре до 1850 °С и давлении 25 МПа. Предел прочности при изгибе образцов размером 7×7×70 мм определяли методом трехточечного изгиба. Анализ структурных изменений выполняли с помощью электронного микроскопа JEM-5Y.

В первой серии опытов было изучено влияние температуры испытания (x_1) и массовой доли оксида иттрия Y_2O_3 , % (x_2) на предел прочности при изгибе ($y_1 = \sigma_{изг}$, МПа). Для проведения эксперимента был выбран двухфакторный план 2×3, где 2 – два уровня температуры испытания (20 и 1400 °С), а 3 – три уровня массовой доли Y_2O_3 (2,5; 5 и 7,5 %). В качестве параметра оптимизации был выбран предел прочности на изгиб, а в качестве факторов – температура и массовая доля Y_2O_3 .

Фазовый состав исходного порошка – Si, α - Si_3N_4 , Y_2O_3 , а фазовый состав керамики – β - Si_3N_4 , α - Si_3N_4 , Si_2ON_2 , Si, силикаты иттрия.

Ошибка воспроизводимости опытов $S_1 = 17$ МПа (5 % от средней величины). Опыты проводились в случайном порядке во избежание влияния систематических ошибок.

Матрица плана и результаты первого эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Матрица плана 2×3

N	x_1	x_2	x_1x_2	x_2^2	$y_1 = \sigma_{изг}$	$y_2 = \sigma_{изг}$	$y_3 = \sigma_{изг}$	$y_4 = \sigma_{изг}$
1	–	–	+	+	400	350	630	390
2	–	0	0	0	390	530	700	747
3	–	+	+	+	380	600	880	1080
4	+	–	+	+	350	370	450	293
5	+	0	0	0	280	400	590	570
6	+	+	+	+	250	500	650	850

В этой таблице x_1 и x_2 – кодированные уровни факторов (температуры и массовой доли Y_2O_3), N – число опытов (строк матрицы), y_1 – предел прочности на изгиб, $\sigma_{изг}$, МПа.

Кодирование уровней факторов проводили по формуле:

$$x_i = \frac{\tilde{x}_i - 0,5(\tilde{x}_{i\max} + \tilde{x}_{i\min})}{0,5(\tilde{x}_{i\max} - \tilde{x}_{i\min})}, \quad (1)$$

где x_i – кодированный уровень фактора (-1, 0, +1), \tilde{x}_i , $\tilde{x}_{i\max}$, $\tilde{x}_{i\min}$ – текущий, максимальный и минимальный уровни факторов в натуральных единицах.

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили по методике, изложенной в работе [6].

После этой обработки и проверки значимости коэффициентов уравнения регрессии была получена адекватная модель в виде полинома второго порядка:

$$y_1 = \sigma_{изг}, \text{ МПа} = 335 - 48x_1 - 30x_2 - 20x_1x_2, \quad (2)$$

а графическое ее изображение в двухмерном и трехмерном представлениях дано на рисунке 1.

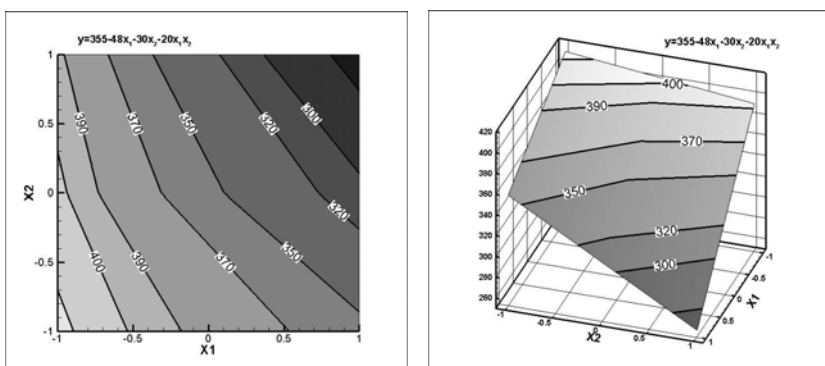


Рисунок 1 – Графическое представление модели (2) в двухмерном и трехмерном изображениях

Из этого уравнения видно, что наибольшее влияние на величину предела прочности оказывает температура испытания (x_1); чем она выше, тем ниже значение $\sigma_{\text{изг}}$. Влияние доли Y_2O_3 в смеси (x_2) несколько меньше, но и здесь с ростом этой доли $\sigma_{\text{изг}}$ уменьшается. Максимальное значение величины $\sigma_{\text{изг}} = 400$ МПа получено при $x_1 = -1$ ($t = 20$ °С) и $x_2 = -1$ ($Y_2O_3 = 2,5$ %). Минимальная величина $y_1 = \sigma_{\text{изг}} = 250$ МПа получена при $x_1 = +1$ и $x_2 = +1$ ($t = 1400$ °С, $Y_2O_3 = 7,5$ %).

Такое поведение $\sigma_{\text{изг}}$ для керамики объясняется тем, что с изменением содержания оксида иттрия фазовый состав композиционных материалов меняется по качеству и относительному содержанию кристаллических фаз. Для порошков с Y_2O_3 2,5 и 5 % характерно преобладание кристаллической фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. В материалах серии с $Y_2O_3 = 7,5$ % преобладает $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, что в последующем является одним из факторов формирования высокопрочной структуры керамики.

По результатам электронно-микроскопического анализа в исходных порошках нет заметного различия по размерам зерен кристаллических фаз (Si , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$): $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 - 0,04\text{--}0,7$ мкм; $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 - 0,05\text{--}0,9$ мкм; $Si - 0,035\text{--}0,7$ мкм).

В следующей серии опытов, проводимых по тому же плану 2×3 , исследовали влияние температуры испытания (x_1) и соотношения фаз $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 / \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (x_3) на предел прочности на изгиб ($y_2 = \sigma_{\text{изг}}$, МПа). Температура испытаний устанавливалась на тех же уровнях (20 и 1400 °С), а соотношение $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 / \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ на трех уровнях (1,13; 1,00; 0,87). Массовая доля оксида иттрия составляла 4–6 %.

Матрица плана и результаты эксперимента приведены в таблице 1 (колонка y_2). Ошибка воспроизводимости опытов $S_2 = 23$ МПа.

После обработки результатов и проверки значимости коэффициентов уравнения получена адекватная модель

$$y_2 = \sigma_{\text{изг}}, \text{ МПа} = 465 - 35x_1 + 95x_3 - 30x_1x_3, \quad (3)$$

а графическое ее представление в двухмерном и трехмерном изображении дано на рисунке 2.

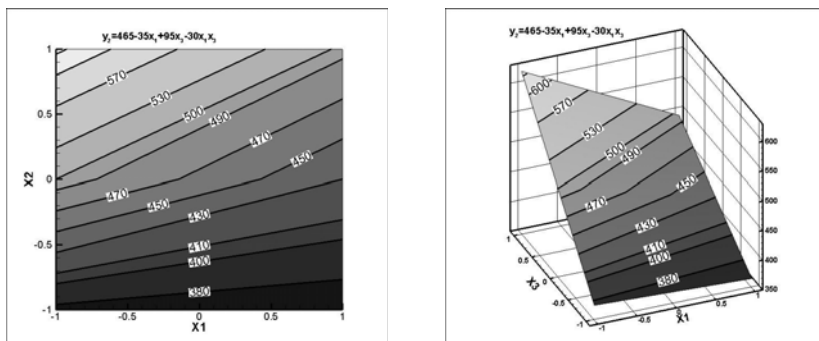


Рисунок 2 – Графическое представление модели (3) в двухмерном и трехмерном изображениях

Из уравнения (3) видно, что наибольшее влияние на предел прочности при изгибе оказывает отношение $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 / \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (x_3), влияние температуры испытания (x_1) меньше. Максимальная величина предела прочности $y_2 = \sigma_{\text{изг}} = 600$ МПа получена при $x_1 = -1$ ($t = 20$ °С) и $x_3 = +1$ ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 / \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 = 0,87$).

В последующей серии опытов, проводимых при доле Y_2O_3 8–10 %, по тому же плану 2×3 , соотношение $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 / \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ брались 0,64 ($x_3 = -1$); 0,46 ($x_3 = 0$) и 0,43 ($x_3 = +1$). Уровни температуры испытаний были те же ($x_1 = -1, t = 20$ °С; $x_1 = +1, t = 1400$ °С).

Результаты данного эксперимента приведены в таблице 1 (колонка $y_3 = \sigma_{\text{изг}}$, МПа).

После обработки результатов эксперимента и проверки значимости коэффициентов уравнения регрессии получена адекватная модель (при $S_3 = 32$ МПа):

$$y_3 = \sigma_{\text{изг}}, \text{ МПа} = 645 - 87x_1 + 113x_3, \quad (4)$$

а графическое ее представление в двухмерном и трехмерном изображениях дано на рисунке 3.

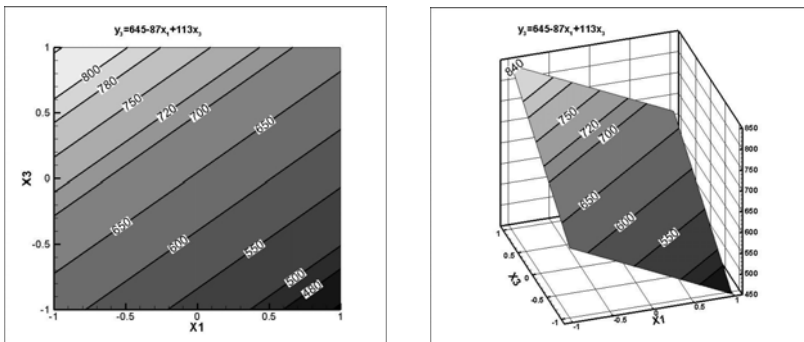


Рисунок 3 – Графическое представление модели (4) в двухмерном и трехмерном изображениях

Анализ этого уравнения показывает, что и в этом случае наибольшее влияние на предел прочности $y_3 = \sigma_{\text{изг}}$ оказывает соотношение $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (x_3), чем оно меньше, тем выше $\sigma_{\text{изг}}$. Максимальная величина $y_3 = 880$ МПа получена при $x_1 = -1$ ($t = 20$ °С) и $x_3 = +1$ (соотношение 0,43). Обращает на себя внимание и тот факт, что при $t = 1400$ °С ($x_1 = +1$) величина $y_3 = \sigma_{\text{изг}} = 650$ МПа, при том же соотношении 0,43 ($x_3 = +1$).

Такое поведение системы можно объяснить тем, что при доле Y_2O_3 2–3 % и больших соотношениях $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (например, 1,49; 1,25; 1,14) значительная часть межзеренной фазы остается в аморфном состоянии. Средний размер зерен в структуре образцов 0,1–0,3 мкм. Границы зерен нечеткие, сглаженные, округлой формы. В целом структура неоднородная, обнаружены области скопления стеклофазы размером 10–15 мкм. Такие неоднородности, как правило, являются источниками зарождения трещин и значительно снижают прочность.

Зерна в структуре керамики с содержанием Y_2O_3 4–6 % имеет более четкую огранку и меньшие размеры. Более высокая однородность и кристалличность структуры приводят к повышению уровня прочности (таблица 1). Основными источниками разрушения керамики являются дефекты в виде крупных кристаллов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

С повышением содержания оксида иттрия до 8–10 % и уменьшением соотношения $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (x_3) обнаружено появление тугоплавкого соединения $\text{Si}_3\text{N}_4\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$. Структура образцов плотная, мелкозернистая, достаточно однородная. Преобладают вытянутые зерна длиной 2–4 мкм четкой огранки с ровными границами. Такой рост зерен характерен в условиях достаточного количества жидкой фазы при спекании. В структуре образцов керамики из порошков с более высоким содержанием Y_2O_3 удлиненных зерен больше, выше прочность, что и продемонстрировано в таблице 1.

Эти выводы об увеличении предела прочности с ростом доли Y_2O_3 подтверждает еще один эксперимент, проведенный по тому же плану 2×3 , где 2 – два уровня температуры испытаний (20 и 1400 °С), а 3 – три уровня содержания Y_2O_3 (2,5; 9,5 и 16,5 %). Результаты эксперимента ($y_4 = \sigma_{\text{изг}}$, МПа) приведены в таблице 1 (столбец $y_4 = \sigma_{\text{изг}}$). Ошибка воспроизводимости опытов $S_4 = 32$ МПа.

После обработки результатов эксперимента получено адекватное уравнение

$$y_4 = \sigma_{\text{изг}}, \text{ МПа} = 659 - 84x_1 + 312x_2 - 33x_1x_2, \quad (5)$$

а графическое ее представление в двухмерном и трехмерном изображениях – на рисунке 4.

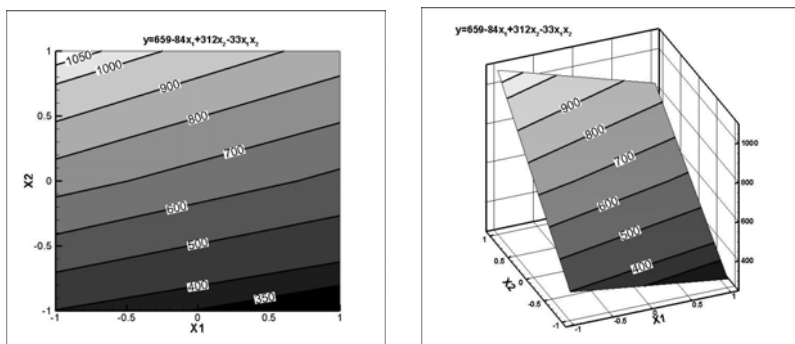


Рисунок 4 – Графическое представление модели (5) в двухмерном и трехмерном изображениях

Из этого уравнения видно, что здесь наибольшее влияние оказывает содержание Y_2O_3 (x_2): чем оно больше, тем выше величина $\sigma_{изг}$. Максимальная величина $y_4 = 1080$ МПа получена при $x_1 = -1$ ($t = 20$ °С) и $x_2 = +1$ (16,5 % Y_2O_3), но и при $t = 1400$ °С ($x_1 = +1$) и $x_2 = +1$ (16,5 % Y_2O_3) величина $\sigma_{изг} = 850$ МПа достаточно велика.

При 15–18 % Y_2O_3 снижается количество аморфной фазы наряду с повышением ее тугоплавкости. Все это способствует повышению уровня прочности горячепрессованной нитридной керамики, особенно высокотемпературной.

Литература

1. Швейкин, Г.П. Керамика: прогнозы развития на 2000–2005 гг. / Г.П. Швейкин // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 7. – С. 5–9.

2. Структура и свойства конструкционной керамики на основе сиалонов / П.А. Витязь [и др.]. – Минск: УП «Технопринт», 2002. – 225 с.

3. Голубцова, Е.С. Статистические методы исследования конструкционной керамики / Е.С. Голубцова, Б.А. Каледин. – Минск: УП «Технопринт», 2004. – 260 с.

4. Ткачева, И.И. Исследование структуры и фазообразования нитридокремниевого материала из ультрадисперсных композиций в процессе горячего прессования / Ткачева И.И., Чернявская Л.В. // Конструкция и технология получения изделий из неметаллических материалов. Ч.1. Жаропрочные керамические материалы: тез. докл. XI Всесоюзной конф. – Обнинск: НПП «Технология», 1988. – С. 51–53.

5. Голубцова, Е.С. Области применения конструкционной керамики / Е.С. Голубцова. – Metallurgia: Республ. межведом. сб. науч. тр. – Минск, 2003. – Вып. 27. – С. 114–118.

6. Вознесенский, В.А. Статистические методы планирования эксперимента в технико-экономических исследованиях / В.А. Вознесенский. – М.: Статистика, 1974. – 192 с.