

С. М. УШЕРЕНКО, В. И. ОВЧИННИКОВ,
В. Т. ШМУРАДКО, Н. В. КИРШИНА, НИИИП с ОП

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ОГНЕУПОРНЫХ ТИГЛЕЙ

УДК 621.791.76:621.7044.2

Введение. Развитие литейного производства требует разработки и создания новых огнеупорных материалов и изделий из них. Учитывая то, что сырьевая база и производство огнеупорных материалов до распада СССР было сосредоточено в России и Украине, в Беларуси развитию этого направления уделялось недостаточно внимания, хотя литейное производство в республике развито достаточно широко. Для того чтобы восполнить этот пробел, в НИИ импульсных процессов в последние годы ведутся работы по созданию керамических, в том числе огнеупорных материалов для металлургии. В настоящей статье представлены результаты разработки и исследования структуры и свойств материала на основе реакционно-связанного нитрида кремния (Si_3N_4) с добавками нитрида бора (BN) и никеля (Ni) и изделий в виде тигля (рис. 1) для плавания металлов и сплавов.

Реакционно-связанный нитрид кремния занимает особое положение среди конструкционных керамических нитридокремниевых материалов, получаемых спеканием или горячим прессованием. Это связано с термостабильностью структуры и высокой механической прочностью материала в диапазоне температур 20—1400 °С и возможностью получения изделий сложной формы не требующих дополнительной механической обработки из-за отсутствия усадки на стадии синтеза.

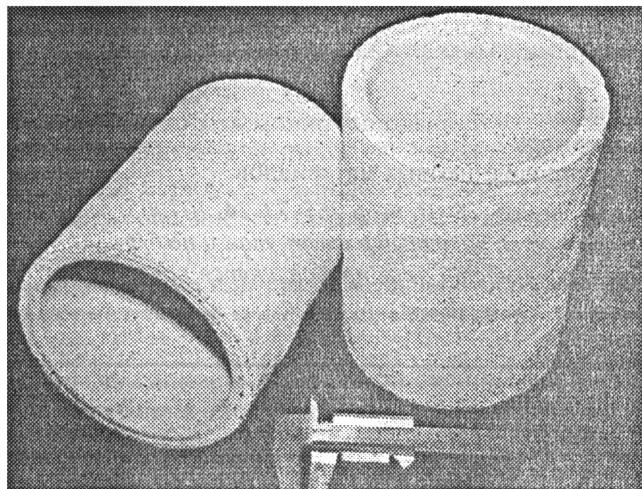


Рис. 1. Керамический тигель из Si_3N_4 —BN—Ni

Is elaborated a composite material based on reactional connected silicon nitride for refractory crucibles.

Анализ литературных данных [1—3] показал, что главной проблемой, решаемой при создании новых материалов, является установление взаимосвязи и зависимостей в треугольнике состав-структура-свойство при использовании различного рода технологических приемов с широким диапазоном изменения технологических параметров формообразования изделий. В настоящее время особое внимание уделяется систематическим исследованиям влияния легирующих элементов, примесей и структуры на свойства материалов из нитрида кремния, полученными различными технологическими способами.

Цель работы — установление влияния добавок бора, никеля на синтез реакционно-связанного нитрида кремния, его структуру и свойства.

Методика эксперимента. В порошок кремния марки КПС-3 со средним размером частиц 10 мкм вводили 0,5—3 мас.% карбонильного никеля как катализатор реакции азотирования и 0,5—20,0 мас.% аморфного бора. Готовили термопластичный шликер, формовали образцы методом литья под давлением. После удаления связки проводили азотирующий синтез в диапазоне температур 1100—1500 °С с общей продолжительностью 50—60 ч и изотермическими выдержками, начиная с температуры 1100 °С. Синтез проводили с учетом экзотермического характера реакций азотирования кремния, включающих расплавление, коалесценцию и диффузию кремния из образца в начальной стадии азотирования. В процессе азотирования при температурах 1400—1500 °С бор переходит в нитрид бора, который, имея большую теплопроводность по сравнению с нитридом кремния, повышает термостойкость полученной керамики.

Привес массы в азотируемых образцах при увеличении содержания бора от 0,5 до 10,0 мас. % увеличивался от 58 до 61%. Причем рост массы у образцов происходил с повышением температуры синтеза от 1450 до 1500 °С в результате более полного перехода кремния и бора в соответствующие нитриды. В случае отсутствия добавок никеля в исходном кремнии привес в синтезируемом образце не превышал 54% и имел максимум при концентрации бора 3%. Плотность материала, синтезированного в подобных условиях, не превышала 2,07 г/см³.

Керамографические исследования микрошлифов выполняли на оптическом микроскопе "POLIVAR" и растровом электронном микроскопе "Nanolab-7" с проведением микроспектрального анализа. Исследование дислокационной структуры и определение фазового состава в микрообъемах материала осуществляли на тонких фольгах в просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125. Фазовый состав определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3.

Изучение механических свойств керамики проводили при испытании образцов с надрезом на изгиб и с использованием микромеханического метода исследования свойств материалов в микрообъемах, основанного на непрерывной регистрации процесса вдавливания алмазного индентора в виде двух- и трехкоординатных диаграмм нагрузка (P), глубина вдавливания (h), время (t) на универсальном приборе микротвердости УПМ-1 [4]. Между значениями $K_{1с}$, определенных методом микровдавливании и результатами прочностных испытаний образцов с надрезом на изгиб, была установлена хорошая корреляция.

Результаты исследования и обсуждение. Рентгенофазовым анализом полученного материала, содержащего в исходном порошке кремния 10 мас.% бора, установили наличие в нем β - Si_3N_4 , BN в турбостратной форме и полное отсутствие свободного кремния, которое было подтверждено химическим и спектральным анализами.

При температурах 1370–1400 °С (по данным РФА) бор взаимодействует с оставшимся после основной реакции кремнием, азотирование которого крайне затруднено, поскольку реакция по мере образования нитрида кремния переходит в диффузионную область, образуя жидкую эвтектику силицида бора, которая, растворяя в себе дополнительно азот при температуре выше 1400 °С, переходит в соответствующие нитриды бора и кремния. Образование в материале β - Si_3N_4 как основной фазы может быть объяснено частичным переходом в него α - Si_3N_4 модификации при температурах 1450–

1500 °С, а также перекристаллизацией α - Si_3N_4 через жидкую эвтектику силицида бора, подобно тому как происходит образование кристаллов β - Si_3N_4 в расплавленном кремнии.

С целью установления закономерностей азотирования кремния в присутствии никеля и бора было дополнительно исследовано образование нитрида кремния с добавками карбонильного никеля и аморфного бора и отдельно с добавками аморфного бора при 1450 °С в течение 2 ч. При этом с увеличением содержания никеля в шихте от 1 до 3% наблюдался более полный переход бора в нитрид бора, который оценивался по привесу и интенсивности пиков при проведении рентгенофазового анализа. Интересно отметить, что наличие Ni в азотированных образцах обеспечивает переход первоначально образующейся турбостратной структуры кристаллической решетки нитрида бора в гексагональную.

Анализируя полученные экспериментальные результаты, можно сделать вывод о том, что процесс синтеза нитрида кремния из кремния проходит благоприятно под влиянием как никеля, так и бора, хотя влияние никеля на образование нитрида кремния по отношению к бору является преобладающим. Роль бора наряду с образованием жидкой эвтектики с кремнием возможно заключается в разбавлении кремния и более стабильном и полном его азотировании.

Отсутствие привеса в реакционно-связанном Si_3N_4 при увеличении содержания бора выше 3%, очевидно, связано с тем, что образование нитрида бора в отсутствие добавок никеля затруднено.

Еще одной особенностью полученного материала является его изменяющаяся микротвердость, трещиностойкость и термостойкость в зависимости от содержания нитрида бора в керамике (табл. 1). Такой материал с регулируемой твердостью, а следовательно и износостойкостью, при условии сохранения приемлемых прочностных свойств может быть перспективен для применения в качестве технической керамики. Для образцов 1–3 установлено, что среднее значение твердости H не зависит от глу-

Таблица 1. Механические характеристики реакционно-связанного нитрида кремния

Условное обозначение образца	Химический состав	Размер зерен, мкм	Плотность, %	Микровдавливание				Изгиб		
				модуль Юнга E , ГПа	H_{μ} , кг/мм ²	H/E	E/H	$K_{1с}$, МН/м ^{3/2}	$\sigma_{изг}$, кг/мм ²	$K_{1с}$, МН/м ^{3/2}
1	Si_3N_4 – Ni (0,5%) – BN (0,5%)	15–30	92–93	380	1290	0,032	31,2	8,0	55	7,9
2	Si_3N_4 – Ni (2%) – BN (5%)	4–10	95	450	1350	0,3	34,0	8,2	58	8,1
3	Si_3N_4 – Ni (3%) – BN (10%)	10–25	96–97	460	1425	0,03	34,0	8,4	60	8,4

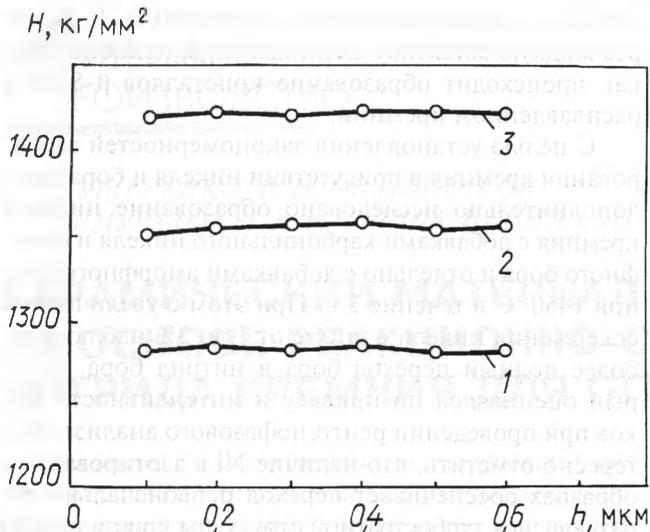


Рис. 2. Графики зависимости среднего значения твердости H от глубины отпечатка h для образцов: 1 — Si_3N_4 — 0,5%В — 0,5% Ni; 2 — Si_3N_4 — 3% В — 1% Ni; 3 — Si_3N_4 — 3% В — 3% Ni

бины отпечатка h (рис. 2), что характерно для материала с высокой степенью однородности структуры.

В результате измерений были определены степень жесткости межатомной связи H/E и зависимость K_{Ic} от величины E/H , обратной показателю жесткости межатомной связи. Показано, что в первом приближении имеется линейная зависимость K_{Ic} от E/H (рис. 3):

$$K_{Ic} = 1,2 + 0,2 E/H.$$

Однако наблюдались отклонения экспериментальных значений от линейной зависимости, что связано с фактором влияния структуры на K_{Ic} и в особенности с присутствием пор, расположенных по межзеренным границам, где степень жесткости межатомной связи может иметь отклонения из-за разрыва этих связей на свободной поверхности пор.

Результаты механических испытаний реакционно-связанного нитрида кремния с добавками Ni и В представлены в табл. 1.

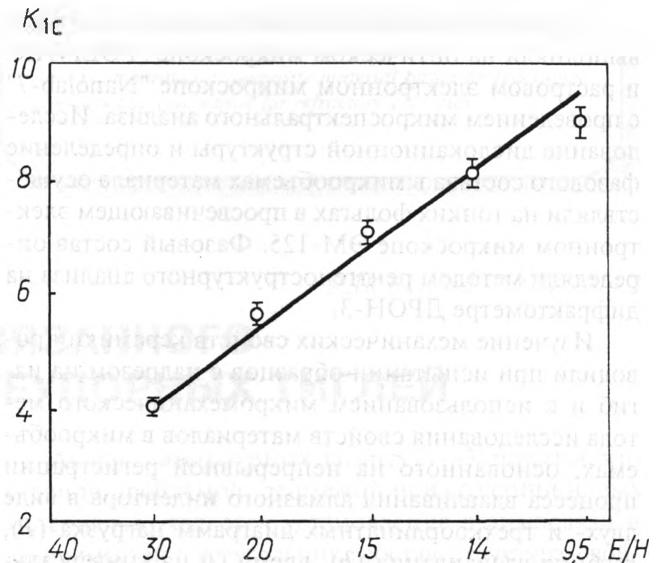


Рис. 3. Зависимость K_{Ic} от величины E/H , обратной показателю жесткости связи H/E

Как видно из таблицы, только образец 1 имеет существенное отличие по всем параметрам от образцов 2 и 3, особенно по значению модуля Юнга. Значение модуля Юнга ($E = 380$ — 460 ГПа) значительно выше, чем для чистого реакционно-связанного Si_3N_4 ($E = 300$ ГПа), для волокна Si_3N_4 $E = 380$ — 390 ГПа.

Изменение механических свойств материала тесно связано с изменением плотности, при этом также меняется характер разрушения материалов. Разрушение материала образца 1, пористость у которого выше, происходит полностью по механизму хрупкого разрушения. Увеличение K_{Ic} для образца 3 может быть связано с наличием зерен, увеличивающих долю транскристаллического разрушения и зерен с высоким отношением длины к толщине (рис. 4, а), что определяет и увеличение прочности материала. Значение K_{Ic} — коэффициент интенсивности напряжений (вязкости разрушения) $8,4 \text{ МН/м}^{3/2}$ характеризует степень сопротивления материала распространению трещин — трещиностойкость. Вяз-

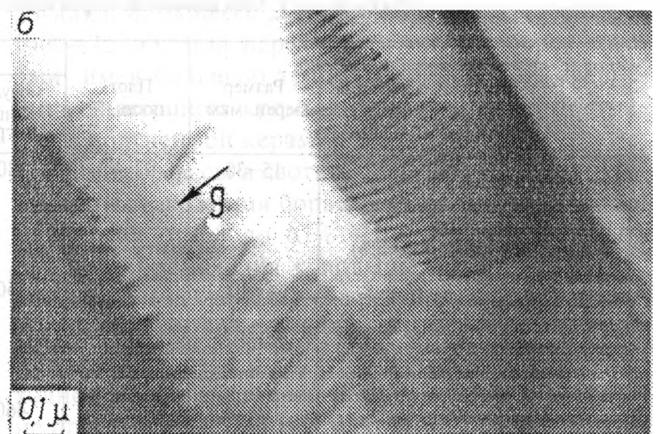
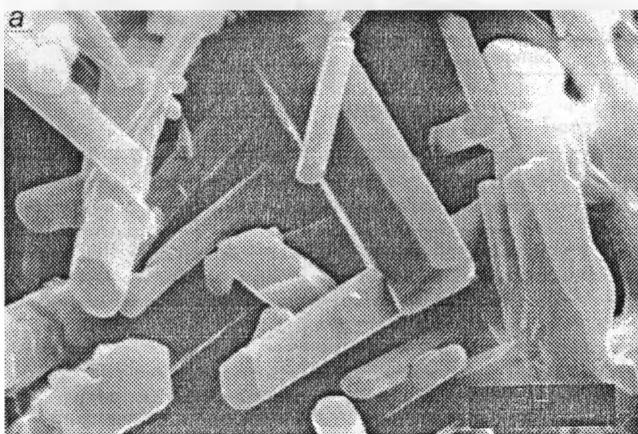


Рис. 4. Микроструктура тигеля в зоне роста столбчатых кристаллов (а). $\times 5000$. Дислокационная структура в материале Si_3N_4 —BN—Ni (б). $\times 60\,000$

кость разрушения данного образца обусловлена присутствием дислокаций и их движением при деформации по базисным плоскостям с выстраиванием в ряды, пересекающие зерно (рис. 4, б), каждый из которых можно рассматривать как полосу скольжения. В ряде случаев они имели вид дислокационных полупетель, испущенных с границ зерен. Наличие дислокационной структуры характерно для зерен β - Si_3N_4 , а в зернах α - Si_3N_4 она практически не наблюдается. На электронно-микроскопическом изображении наряду с дислокациями наблюдался контраст от дефектов упаковки, связанных с краевыми дислокациями.

Электроннографическим анализом было установлено, что основной системой скольжения для наблюдавшихся полных дислокаций является система $(0001) \langle 1010 \rangle$ и частичных — $(0001) \langle 1120 \rangle$.

Отсутствие V_2O_3 обусловлено образованием на поверхности керамики при предварительном окислении наряду с пленкой SiO_2 и Si_2ON_2 [5] боросиликатного стекла, которые, обладая высокой вязкостью при температуре 1300°C , надежно препятствуют диффузии кислорода воздуха внутрь образца и образованию V_2O_3 и SiO_2 . Действительно, образование V_2O_3 в чистом виде на поверхности керамики, подвергнутой окислению, не наблюдается, поскольку последующее кипячение образцов не приводит к изменению массы, которое наблюдалось бы в случае наличия на поверхности чистой V_2O_3 и ее растворения. Наличие двух процессов в сумме, не приводящих к изменению массы, которое имело бы место при образовании SiO_2 и сублимации V_2O_3 , исключено, так как после окисления плотность образцов не изменяется, открытая пористость уменьшается, прочность после окисления в течение 45 ч не снижается (табл. 2).

Некоторые физико-технические свойства синтезированной керамики приведены в табл. 3.

Образцы керамики были испытаны на термоудар в газовом потоке плазмы при температуре 1550°C . Температура на поверхности керамики составила 1450°C .

Испытания на термостойкость проводили нагреванием образцов тигелей до 950°C и резким охлаждением в воде. Тигели выдержали 25–30 теплосмен.

Предельная термостойкость по температуре аналогичной керамики, но не содержащей BN, составляет 780°C . При 20 – 900°C по дилатометрическим данным коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) по своему значению близок к КЛТР для β - Si_3N_4 и составляет $2,84 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Коэффициент теплопроводности λ реакционно-связанного нитрида кремния с добавками Ni и B до 3% выше, чем у реакционно-связанного нитрида кремния без добавок. Зависимость λ в исследованном интервале температур 20 – 900°C пропорциональна обратному значению температуры, т.е. подчиняется закону $1/T$ и определяется фонон-фононовым рассеянием.

Таким образом, керамический материал из реакционно-связанного нитрида кремния, содержащий в своем составе нитрид бора, может быть перспективен для применения в качестве конструктивных элементов, несущих умеренные механические нагрузки.

Кроме того, конструкционная керамика на основе реакционно-связанного нитрида кремния в зависимости от содержания в ней нитрида бора имеет широкий спектр физико-технических и термодинамических свойств, которые позволяют рекомендовать ее для применения в изделиях, работающих при температурах 1400 – 1500°C в зависимости от их конкретного назначения и особенно в технологиях производства огнеупорных материалов и изделий с высокими показателями металлоустойчивости и термостойкости. При проведении экспериментальных плавков боросиликатного стекла и спла-

Таблица 2. Влияние процесса азотирования и окисления на прочность керамики, состоящей из реакционно-связанных нитрида кремния и нитрида бора

Компонент	Состав исходных компонентов, %	Прочность до азотирования $\sigma_{изг}$, МПа		Прочность после азотирования $\sigma_{изг}$, МПа		Прочность до азотирования после окисления $\sigma_{изг}$, МПа		Прочность после азотирования и окисления $\sigma_{изг}$, МПа	
		$T, ^\circ\text{C}$							
		20	1400	20	1400	20	1400	20	1400
Si	94,5								
B	5,0	12,9	13,1	20,9	20,3	6,7	16,9	12,7	20,0
Ni	0,5								

Примечание: $T_{окисл} = 1300^\circ\text{C}$, $\tau_{окисл} = 45$ ч.

Таблица 3. Некоторые физико-технические свойства керамики из реакционно-связанного нитрида кремния, содержащей нитрид бора

Плотность, г/см ³	Открытая пористость, %	Коэффициент теплопроводности, ккал/(м·ч·°C)	КЛТР, 10^{-6}K^{-1}		Термостойкость, нагрев 950°C , охлаждение — вода кол-во теплосмен	Содержание свободного кремния
			20–500–900°C	20–300°C		
2,45–2,60	11–12	6,65–3, 18–2,32	2,46	2,81	25–30	—

Примечание: состав исходных компонентов: Si—94%, Ni—3, B—3%.

вов нержавеющей стали в тиглях из Si_3N_4 -BN-Ni, установлено, что их термостойкость выше в 1,8–2,0 раза по сравнению с алюмосиликатными тиглями.

Тигли объемом 0,1–1,5 л нашли свое применение в стоматологии для плавления нержавеющей и кобальт-хромовых сплавов. Кроме того, разработанный материал и изделия из него, обладая повышенной металлоустойчивостью к ряду металлов и их сплавам, могут быть использованы в литейном производстве и как конструкционный материал для высокотемпературного оборудования.

Выводы

Как следует из результатов исследований, реакционно-связанный нитрид кремния с добавками Ni и В до 3% в качестве активаторов обладает комплексом повышенных физико-механических и физико-химических свойств. Это определяет возможность его применения в различных областях техники. Высокая твердость $H_n = 1560$ кг/мм², достаточная трещиностойкость $K_{Ic} = 8,4$ МН/м^{3/2}, термостойкость, окалиностойкость, стабильность свойств в агрессив-

ной среде позволяют использовать данный материал в производстве огнеупорных материалов и, в частности тиглей, для плавления и литья металлов и их сплавов.

Литература

1. Рудыкина В. И., Параносенков В. П., Викулин В. В. и др. Особенности получения реакционно-связанного нитрида кремния: Тез. докл. "Методы получения, свойства и область применения нитридов". Рига, 1980. С. 165–166.
2. Рудыкина В. И., Викулин В. В., Полубатонова Н. П., Параносенков В. П. О некоторых характеристиках реакционно-связанного нитрида кремния: Тез. докл. "Технология неметаллических конструкций". 1980. С. 49–50.
3. Комэя К. Достижения в области разработки керамических материалов для аппаратов, эксплуатирующихся при высоких температурах // Нихон фукуоу дзайре гаккайси. 1980. Т. 6, №1. С.16.
4. Шоршоров М. Х., Алехин В. П., Булычев С. И. и др. Новый эффективный метод исследования физико-химических свойств материалов в микрообъемах. ИМЕТ АН СССР. Информ. листок № 64.
5. Рудыкина В. И., Викулин В. В., Параносенков В. П. и др. Влияние окисления на прочность керамики из реакционно-связанного нитрида кремния: Тез. докл. "Нитриды: методы получения, свойства и области применения". Рига. 1984. Т. 2. С. 71–72.

Международная конференция

"АЛЮМИНЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ РОССИИ И МИРА В XXI ВЕКЕ"

25 июля – 26 июля 2000 г., г. Иркутск

Организаторы:

"Объединение производителей алюминия" России,
Сибирско-Уральская алюминиевая компания
(ОАО "СУАЛ"),
Министерство экономики РФ

Спонсоры конференции:

ОАО "Сибирско-Уральская алюминиевая компания",
ОАО "Братский алюминиевый завод"
ОАО "Богословский алюминиевый завод"

Основные темы для обсуждения на конференции

- новые области применения алюминия и его конкурентоспособность;
- новое в технике, технологии и управлении;
- перспективы развития экономики и инвестиционного климата в России, их влияние на внутренний и мировой рынки алюминия;
- модернизация российских предприятий.

В конференции принимают участие:

ведущие мировые и российские производители и потребители алюминиевой металлопродукции, изготовители оборудования, инвестиционные компании и банки, федеральные и региональные органы управления РФ.

115446, г. Москва, Коломенский пр., 1, корп. 1, НПП "Алюминий"

Тел. (095) 114-84-01, факс (095) 112-86-03

E-mail: aluminiumncp@mail.ru. www.mtu-net.ru/aluminium (НПП "Алюминий").