

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ

И.П.БОРОВИНСКАЯ, д-р хим. наук, проф.; К.Л.СМИРНОВ



Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН

Infiltration combustion and phase formation in reaction products were investigated for SiALON-production SHS systems in the pressure range 3–150 MPa. Because of the presence of melted oxides and gas pressure gradient, structure formation was found to be affected by sample shrinkage. The effect of nitrogen pressure, combustible and oxide contents was studied. Several SiALON-based composites were synthesized and characterized.

К сиалонам относят группу четырех- и пятиэлементных соединений – твердых растворов и политипоидных образований на основе оксинитрида кремния, нитрида кремния и нитрида алюминия (рис. 1). Разработка подобных систем представляет собой одно из наиболее перспективных направлений развития конструкционной керамики, в первую очередь, из-за уникального набора эксплуатационных характеристик, которые обуславливают приме-

нение сиалонов в различных областях техники (от коррозионно-стойких огнеупорных изделий до высокопрочного инструмента для металлообработки). Несомненным достоинством их является и то, что в сырьевую базу указанных соединений входят наиболее доступные химические элементы: азот, кислород, кремний и алюминий. Хотя для получения плотных материалов используются более мягкие температурные режимы спекания, чем в родственных нитридных и оксинитридных системах, тем не менее, определенные трудности с термической стабильностью сиалонов возникают из-за диссоциации с образованием газообразной монооксида кремния. Наиболее сильно этот недостаток проявляется при печном синтезе порошков, когда допустимый верхний уровень температуры при азотировании недостаточен для фазообразования самих твердых растворов. Это приводит к усложнению технологического процесса, так как термообработка в этом случае должна осущест-

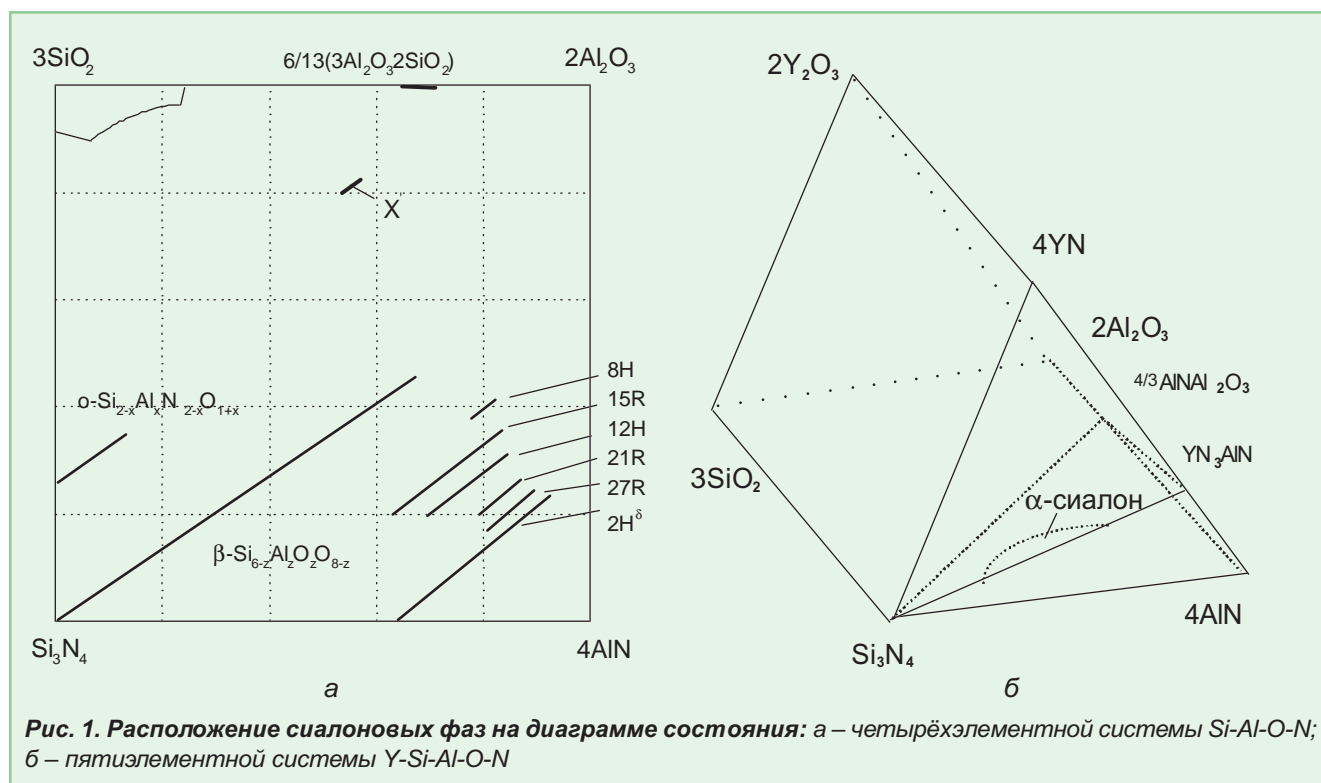
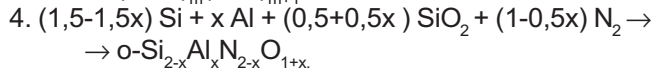
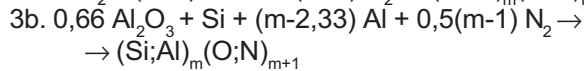
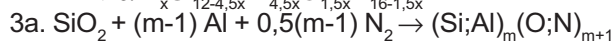
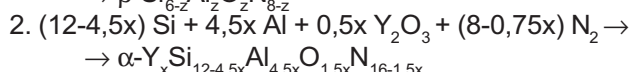
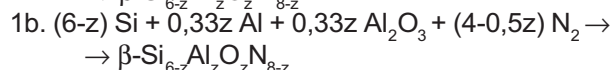
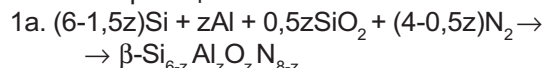


Рис. 1. Расположение сиалоновых фаз на диаграмме состояния: а – четырёхэлементной системы Si-Al-O-N; б – пятиэлементной системы Y-Si-Al-O-N

вляться либо в двухстадийном режиме, либо при повышенном газовом давлении.

В Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН с применением метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) реализован принципиально новый подход к синтезу силановых соединений и керамических материалов. Он основан на фильтрационном горении в системах, использующих следующие схемы химических реакций:



В состав экзотермической смеси обычно вводится тугоплавкий разбавитель (целевой продукт), чтобы общее содержание горючих компонентов (Si, Al) находилось в пределах 40–45 масс.%. Это исключает ограничения в их азотировании, связанные с высокотемпературной диссоциацией. Минимальное давление газа в рабочей камере реактора для поддержания устойчивого горения составляет для подобных систем не менее 3 МПа. При определенном уровне давления азота (от 3 до 30 МПа) параметры горения во многом зависят от плотности исходной заготовки, которая непосредственно определяет интенсивность фильтрационной поставки окислителя. Так, при начальном давлении 10 МПа у образцов с насыпной плотностью $\rho_{отн} < 0,4$ скорость распространения фронта реакции практически в 2 раза выше, чем у компактных образцов ($\rho_{отн} = 0,5-0,55$). Инициировать процесс горения у более плотных образцов ($\rho_{отн} \geq 0,6$) вообще не удается. При давлениях не менее 100 МПа содержание азота в порах даже у наиболее плотных образцов вполне достаточно для поддержания горения, которое протекает в кинетическом режиме, когда основные параметры процесса (скорость и температура) достигают наивысших значений и не зависят от фильтрационных характеристик образцов (рис. 2, 3).

Рентгенографическое исследование показывает, что независимо от условий СВС-процесса (давление азота, плотность исходного образца) можно получать однородный продукт, соответствующий расчетному фазовому и элементному составу. Это подтверждается точным совпадением зависимостей параметров кристаллической решетки от степени замещения у

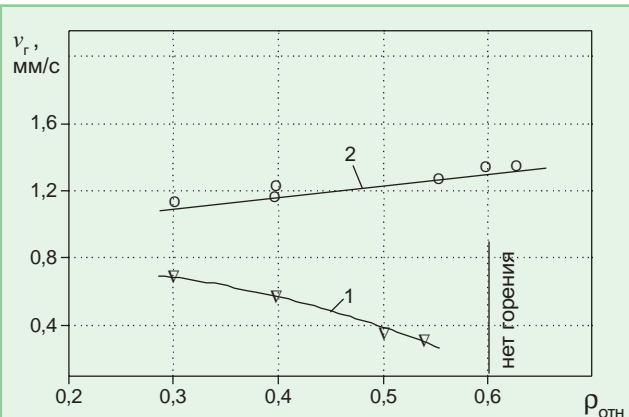


Рис. 2. Зависимость скорости горения от плотности исходного образца при давлении азота: 1 – 10 МПа; 2 – 100 МПа (система $\beta-Si_{4,3}Al_{1,7}O_{1,7}N_{6,3}$, содержание горючей составляющей 45 масс.%)

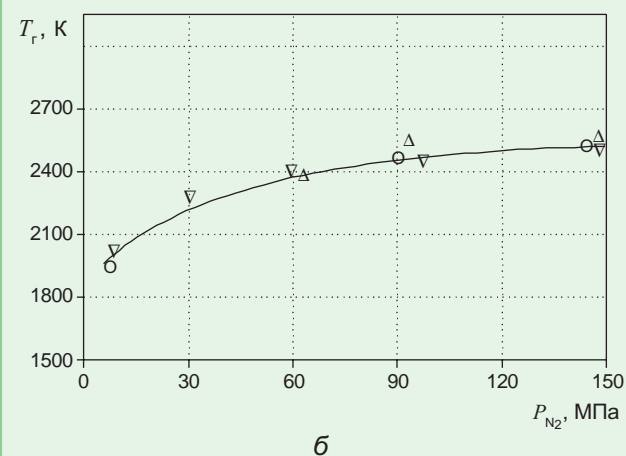
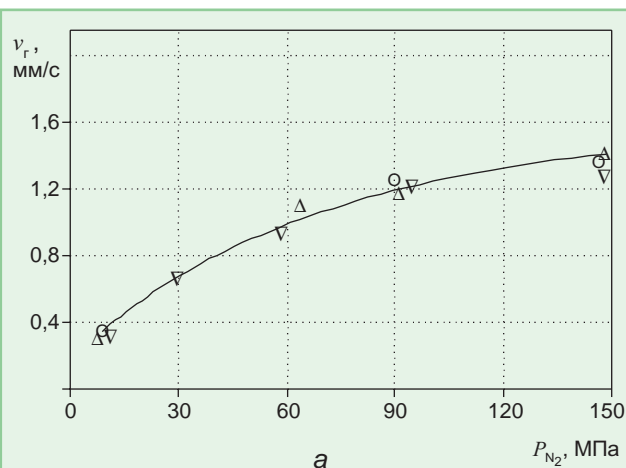


Рис. 3. Зависимость от давления азота для систем: ∇ – $\beta-Si_{4,3}Al_{1,7}O_{1,7}N_{6,3}$; Δ – $\alpha-Y_{0,8}Si_{8,4}Al_{3,6}O_{1,2}N_{14,8}$; \circ – Si_2N_2O (содержание горючей составляющей – 45 масс.%, $\rho_0 = 0,55$): а – скорости горения и б – температуры горения

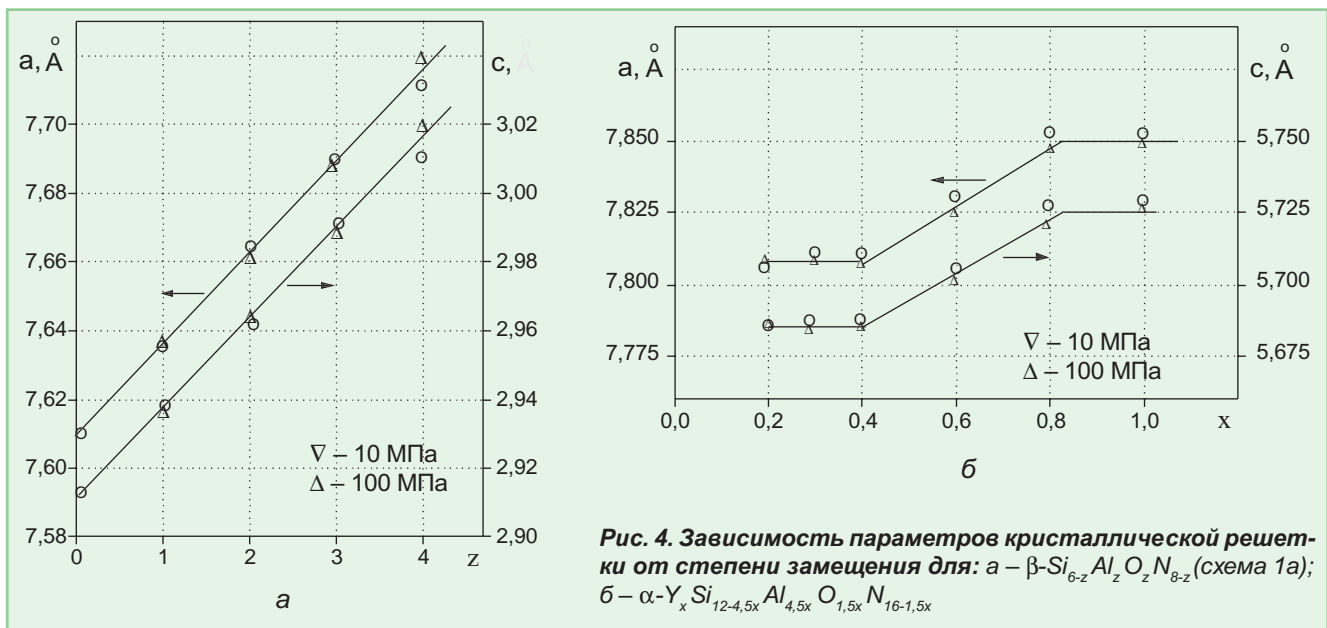


Рис. 4. Зависимость параметров кристаллической решетки от степени замещения для: а – $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ (схема 1а); б – $\alpha\text{-Y}_x\text{Si}_{12-4,5x}\text{Al}_{4,5x}\text{O}_{1,5x}\text{N}_{16-1,5x}$

синтезированных твердых растворов на основе Si_3N_4 (α - и β -сиалонов) с аналогичными зависимостями, установленными ранее (рис. 4). Границы областей гомогенного существования твердых растворов у продуктов СВС соответствуют известным значениям и составляют: $0 \leq z \leq 4,2$ для $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ и $0,35 \leq x \leq 0,9$ для $\alpha\text{-Y}_x\text{Si}_{12-4,5x}\text{Al}_{4,5x}\text{O}_{1,5x}\text{N}_{16-1,5x}$. Кроме высокой скорости фазообразования, для синтеза в режиме СВС характерно отсутствие каких-либо неконтролируемых потерь вещества. Так, при синтезе $\alpha\text{-Y}_{0,4}\text{Si}_{10,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_{1,5}\text{N}_{15}$ присутствие несбалансированной примеси кислорода в порошке кремния автоматически приводит к снижению содержания α -фазы в составе продукта и к кажущемуся уменьшению области гомогенности указанного твердого раствора (рис. 5). К факторам, обеспечивающим стабильность сиалоновых соединений, можно отнести: малую длительность процесса, измеряемую несколькими десятками секунд, высокий уровень давления в реакторе и наличие градиента давления непосредственно вблизи фронта горения.

Исследования, проведенные в нескольких научных центрах (Испания, Польша, США, Япония), показали, что СВС-порошки обладают хорошей спекаемостью. Например, для получения высокоплотных материалов на основе α - и β -сиалонов можно использовать температуру спекания на $40\text{--}70^\circ\text{C}$ ниже, чем при использовании традиционного порошкового сырья. При этом их основные прочностные характеристики (прочность при изгибе $\sim 600\text{--}800$ МПа, коэффициент вязкости разрушения $K_{1c} \sim 4\text{--}8$ МПа $\cdot\text{м}^{0,5}$, микротвердость $\sim 16\text{--}18$ ГПа) ни в чем не уступают соответствующим показателям лучших образцов промышленной сиалоновой керамики.

При прямом синтезе сиалоновой керамики основная задача состояла в формировании высокоплотной структуры непосредственно в процессе фильтрационного горения. Экзотермические смеси, предназначенные для синтеза сиалоновых соединений, обладают очень незначительным объемным эффектом азотирования (не более 1,2), что позволяет в принципе получать материалы с относительной плотностью не выше 0,75. Это, очевидно, наложило бы определенные ограничения на их свойства. Возможное решение указанной проблемы заключалось в стимуляции процессов спекания за счет оксидных со-

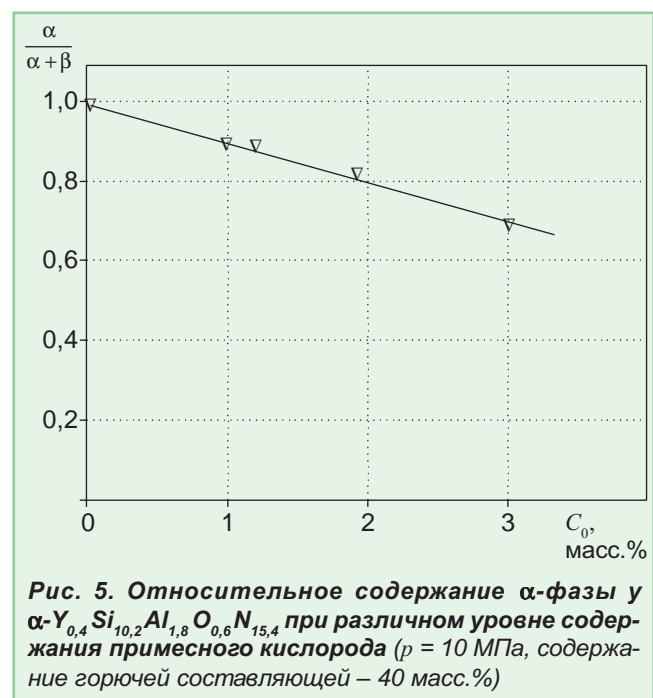


Рис. 5. Относительное содержание α -фазы у $\alpha\text{-Y}_{0,4}\text{Si}_{10,2}\text{Al}_{1,8}\text{O}_{0,6}\text{N}_{15,4}$ при различном уровне содержания примесного кислорода ($p = 10$ МПа, содержание горючей составляющей – 40 масс.%)

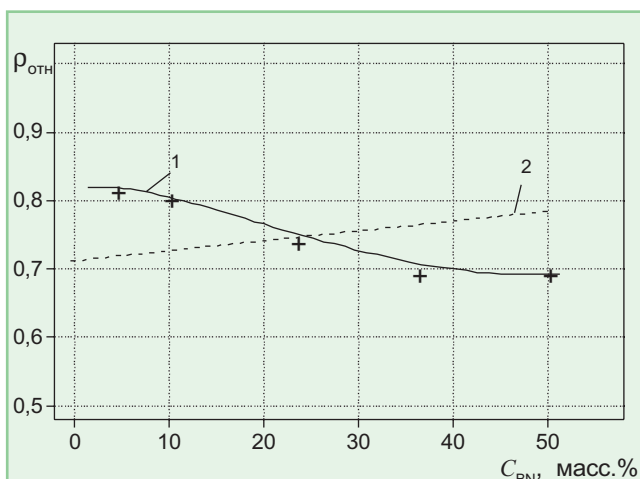


Рис. 6. Зависимость относительной плотности керамики $\beta\text{-Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}\text{-BN}$ от содержания нитрида бора: 1 – реальная; 2 – расчетная по объёмному эффекту реакции с азотом ($p_0=100$ МПа, $\rho_0=0,63$, содержание горючей составляющей – 40 масс.%)

единений, присутствующих в составе исходных смесей. Однако их влияние выражалось, главным образом, в сильной неоднородности структуры конечного продукта. Основная причина дефектообразования состоит в неконтролируемых капиллярных процессах, в которых участвуют расплавы оксидов и металлов. Поэтому для достижения однородности продукта в состав композиции вводили нитрид бора – вещество, практически несмачиваемое любыми расплавами. В результате этих экспериментов установлено, что при содержании BN в диапазоне от 5 до 15 масс.% в системах с высоким содержанием кислорода (α -сиалоны со степенью замещения x от 0,4 до 0,8–1,2; β -сиалоны со степенью замещения z от 1 до 4,2; σ -сиалоны; политипоиды нитрида алюминия 8Н, 15R, 12Н) удается достичь однородной структуры образца при одновременном уменьшении его внешних габаритов. Указанная зависимость относительной плотности синтезированной керамики от содержания нитрида бора представлена на рис. 6. Кроме того, на том же рисунке показана аналогичная зависимость, которая была рассчитана с учетом объемных эффектов реакции исходных реагентов с азотом. Анализ этих зависимостей свидетельствует о существовании эффективного способа получения высокоплотных сиалоновых материалов в режиме СВС, основанного на применении такого дополнительного фактора, как объемная усадка.

Остальные параметры реакционных систем, влияющие на интенсивность объемной усадки, исследованы на материалах, содержащих примерно 10 масс.% BN. При этом установлено, что отношение исходного объема образца к конечному (V_0/V_K)

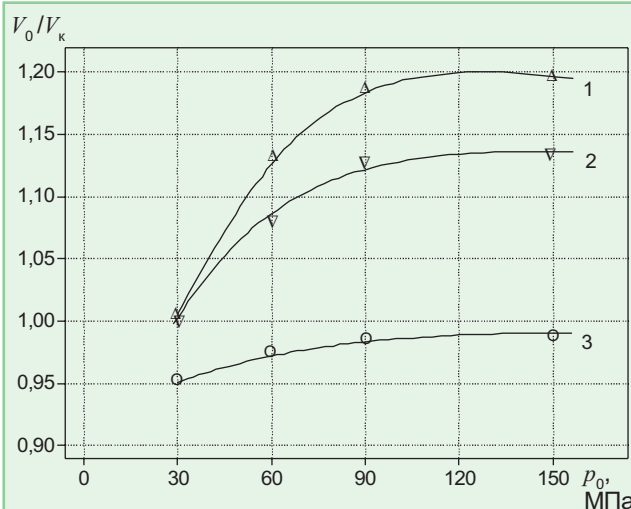


Рис. 7. Зависимость объёмной усадки от давления азота при содержании горючей составляющей, масс. %: 1 – 50; 2 – 42,5; 3 – 35 (система $\beta\text{-Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}\text{-BN}$ (10%), $\rho_0=0,63$)

плавно увеличивается в интервале давлений азота от 30 до 100 МПа, а затем остается практически неизменным (рис. 7). Одновременно в указанном интервале давления происходит смена режима фильтрационного горения: при низком давлении горение проходит в ярко выраженном поверхностном режиме, а с повышением давления оно плавно переходит

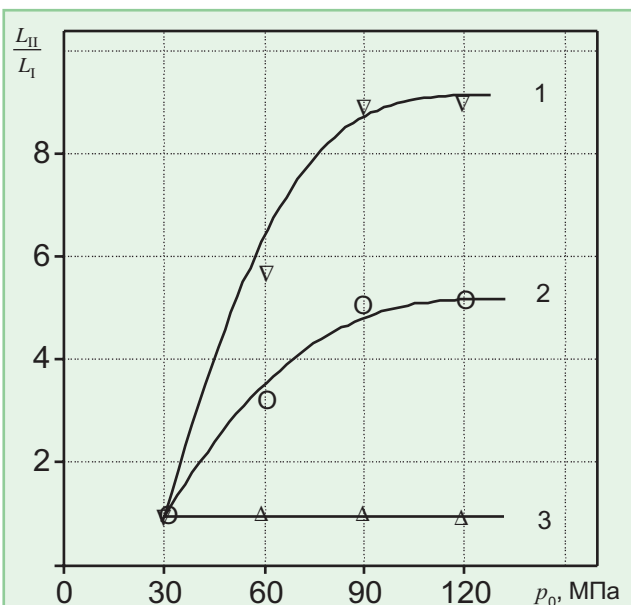


Рис. 8. Зависимость анизотропии линейной усадки (по отношению к направлению распространения фронта горения) от давления азота при содержании горючей составляющей, масс. %: 1 – 50; 2 – 42,5; 3 – 35 (система $\beta\text{-Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}\text{-BN}$ (10%), $\rho_0=0,63$)

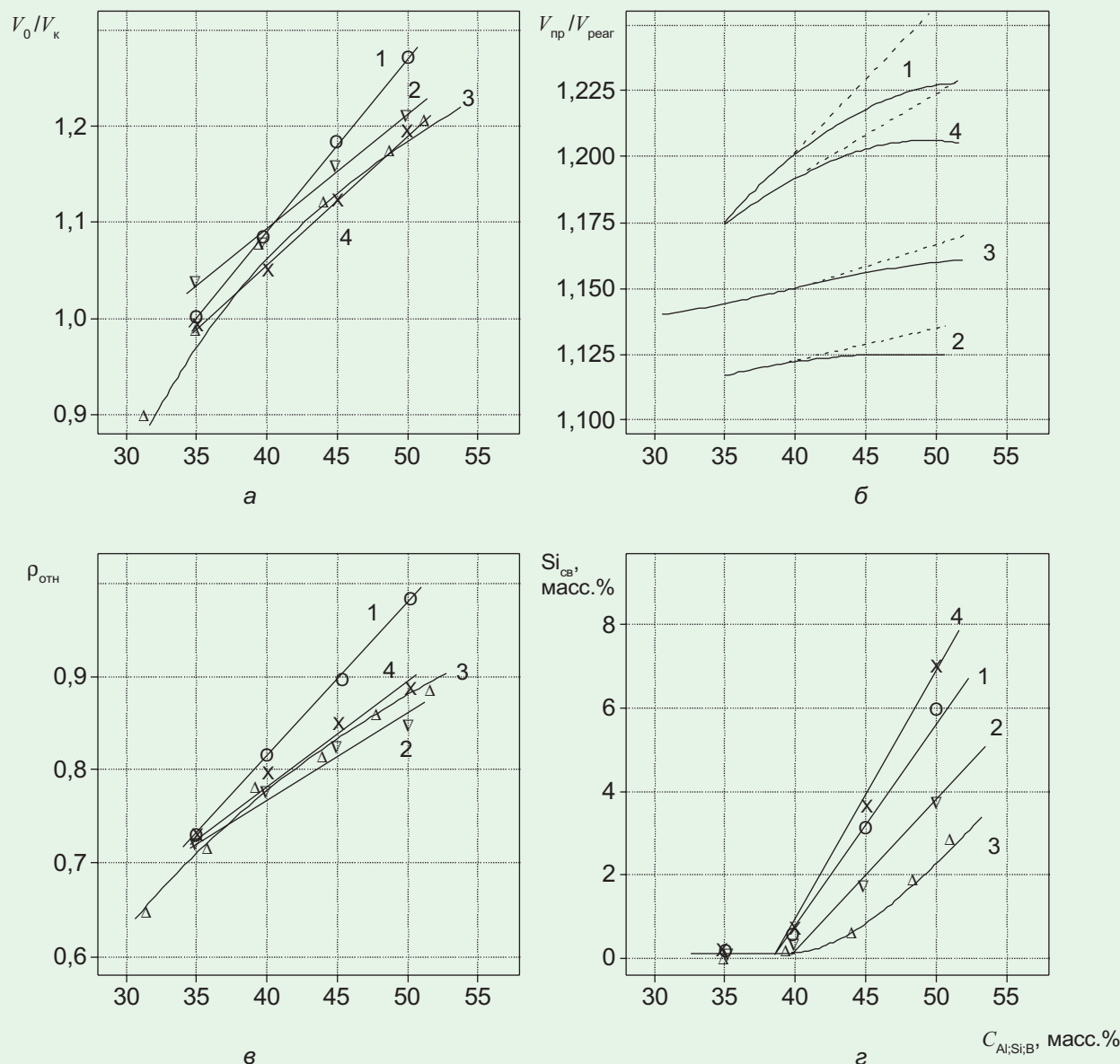


Рис. 9. Зависимость: а – объемной усадки; б – объемного эффекта реакции с азотом; в – относительной плотности; г – содержания непрореагировавшего кремния от содержания горючей составляющей для керамики: 1 – Si_2N_2O-BN (10%); 2 – $15R-BN$ (10%); 3 – $\beta-Si_{4,3}Al_{1,7}O_{1,7}N_{6,3}-BN$ (10%); 4 – $\alpha-Y_{0,8}Si_{8,4}Al_{3,6}O_{1,2}N_{14,8}-BN$ (10%) ($P_0 = 100$ МПа, $\rho_0 = 0,63$)

дит в послойный. Это позволяет связать усадку с деформационными процессами, происходящими под действием градиента давления реакционного газа, который формируется вблизи фронта реакции. Согласно теоретическим представлениям именно при послойном режиме указанный градиент давления должен принимать максимальные значения по абсолютной величине и иметь четкую ориентацию вдоль оси горения. Добавим, что усадка силаноновых СВС-материалов имеет преобладающее (вдоль оси горе-

ния) направление, и эта анизотропия проявляется сильнее по мере увеличения давления (рис. 8).

Выявлена зависимость объемной усадки, а также основных структурных характеристик керамики (плотность и содержание непрореагировавших реагентов) от содержания горючей составляющей. Как видно на рис. 9, у всех силаноновых соединений с высоким содержанием кислорода объемная усадка возрастает практически пропорционально росту указанного параметра, в то же время ожидаемое увеличение объем-

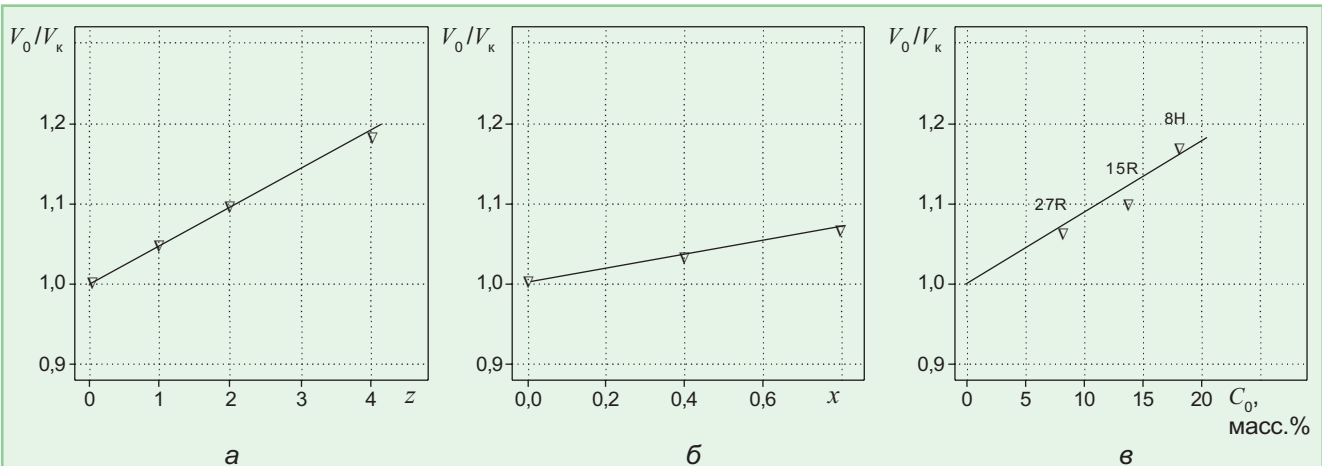


Рис. 10. Зависимость объёмной усадки от: а – степени замещения z для керамики $\beta\text{-Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}\text{-BN}$ (10%); б – степени замещения x для керамики $\alpha\text{-Y}_x\text{Si}_{12-4,5x}\text{Al}_{4,5x}\text{O}_{1,5x}\text{N}_{16-1,5x}\text{-BN}$ (10%); в – весовой доли кислорода в элементной формуле для керамики политипоид AlN-BN (10%) ($p_0 = 100$ МПа, $\rho_0 = 0,63$, содержание горючей составляющей – 40 масс.%)

ного эффекта азотирования оказывается несколько меньше, чем расчетное, из-за увеличения содержания в материале непрореагировавшего кремния. В результате изменение относительной плотности синтезированного материала от содержания горючей составляющей предопределяется, главным образом, соответствующими изменениями объемной усадки.

И, наконец, влияние элементного состава сиалонного соединения на формирование структуры синтезируемого материала отражает следующая тенденция: увеличение доли кислорода в элементной формуле всегда приводит к увеличению объемной усадки в процессе горения. Наиболее наглядно это правило прослеживается на примере твердых раство-

ров, образующихся на базе нитрида кремния (α - и β -сиалоны), когда наблюдается практически линейное увеличение объемной усадки при росте степени замещения x или z , соответственно. Та же тенденция проявляется и в случае политипоидов нитрида алюминия (рис. 10), если рассматривать последовательность от политипоида 27R (содержит ~8 масс.% кислорода), до политипоида 8H (~18 масс.% кислорода).

Метод СВС позволяет создать на основе сиалонов целый спектр композиционных материалов, многие из которых практически невозможно получить традиционными методами. При этом оказалось, что тугоплавкие соединения не только выступают в каче-

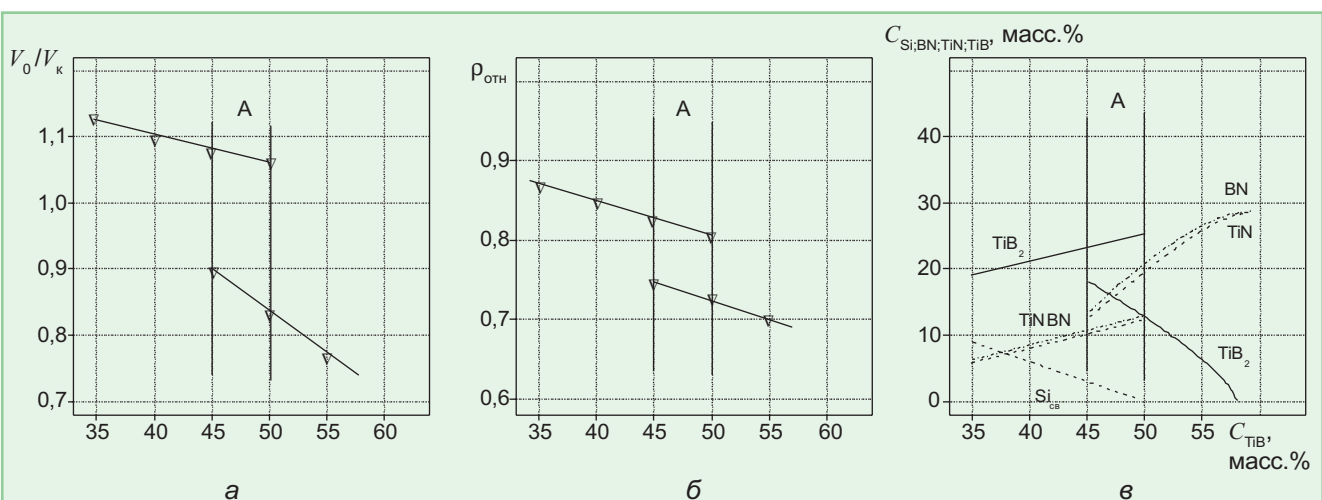


Рис. 11. Зависимость от содержания тугоплавкого разбавителя в исходной смеси (система $\beta\text{-Si}_{4,3}\text{Al}_{1,7}\text{O}_{1,7}\text{N}_{6,3}\text{-TiB}_2$, $p_0 = 100$ МПа, $\rho_0 = 0,63$): а – объёмной усадки; б – относительной плотности; в – фазового состава синтезированной керамики

**Коррозионный износ керамических материалов в расплавах шлака
и коррозионно-стойкой стали ($T = 1600^{\circ}\text{C}$, $t = 40$ мин)**

Исследуемый материал	Потеря массы в шлаке, масс. %	Потеря массы в коррозионно-стойкой стали, масс. %
ZrO ₂ - графит	60	20
Al ₂ O ₃	—	30
ZrO ₂	—	50
РСНК*	—	100
ГП Si ₃ N ₄ *	—	17
β-SiAlON (спеченный)*	—	5
β-SiAlON-SiC-BN (СВС)	0	0
Si ₃ N ₄ -SiC-TiN (СВС)	—	40
BN (СВС)	30	20
BN-SiO ₂ (СВС)	20	20

* Испытания в течение 15 мин

стве разбавителя, но и оказывают существенное влияние на структуру синтезируемого материала. Так, диоксид циркония, обычно неэффективный в процессах печного спекания, значительно интенсифицирует процессы самоуплотнения при фильтрационном горении (соотношение V_0/V_k в этом случае достигало 1,25–1,3), что позволяет практически достичь теоретической плотности у композиции Si₂N₂O-ZrO₂-BN. В других случаях уже формирование высокоплотной структуры в процессе горения помогает стабилизировать тугоплавкие соединения (бориды, карбиды), способные к взаимодействию с азотом. Так, по данным рентгенофазового анализа в конечном продукте, полученном в режиме «объемной усадки» ($V_0/V_k > 1$), большая часть TiB₂ (не менее 60%) остается в исходном состоянии, а при переходе в режим «объемного разбухания» ($V_0/V_k < 1$) отмечается его активное взаимодействие с азотом. При этом в композиции β-SiAlON-TiB₂ зависимость объемной усадки от содержания разбавителя в исходной смеси имела четко выраженный разрыв (рис. 11). Причина столь резкой смены характера формирования структуры композита и превращения TiB₂ заключается в образовании нитрида бора. Большие количества этого вещества, как было указано, способны подавлять процессы объемной усадки, что, в свою очередь, облегчает доступ азота в зону реакции и способствует дальнейшему взаимодействию TiB₂ с азотом по схеме: $TiB_2 + N_2 \rightarrow TiN + 2BN$.

Среди эксплуатационных характеристик синтезированных сиалоновых материалов, безусловно, следует выделить их огнеупорные свойства. При термообработке на воздухе незначительное поверхностное

окисление проявляется лишь при температуре выше 1400^oC. При этом сиалоновые материалы выделяются исключительной коррозионной стойкостью в расплавах металлов и шлаков как среди промышленных огнеупоров, так и среди своих прямых аналогов, полученных традиционными печными методами (см. таблицу). Это качество сочетается с высокой термостойкостью, что позволяет СВС-сиалонам выдерживать без разрушения более 30 циклов «печь-вода» при перепаде температуры ~1300^oC. Максимальный одноразовый температурный перепад, который выдерживают СВС-сиалоны без ухудшения своих прочностных показателей, составляет 550–600^oC, что соответствует показателям, характерным только для таких высокопрочных керамик, как горячепрессованный нитрид кремния. Отметим, что пределы прочности при изгибе (180–220 МПа) и сжатии (400–800 МПа) СВС-сиалонов примерно в 2–3 раза превышают аналогичные показатели керамики на основе высокозамещенных β-сиалонов, полученной при печном азотировании в Институте огнеупоров (Украина).

С созданием целого спектра композитных систем на основе СВС-сиалонов значительно расширился диапазон электрофизических свойств. Например, удельное электросопротивление композита, содержащего только диэлектрические фазы (β-SiAlON-BN), составляет ~10¹³ Ом·см; в материалах, содержащих полупроводниковые фазы типа карбида кремния, оно находится в пределах 10⁶–10⁵ Ом·см. Наименьшие значения удельного сопротивления (10³–10² Ом·см) отмечены у композиций, содержащих дисперсные включения соединений переходных металлов (β-SiAlON-TiB₂).