

ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-BN-Si}_3\text{N}_4$

В.Г. Конаков^{1,2,3,*}, Е.Н. Соловьева^{1,2}, И.Ю. Арчаков^{1,2,4}, С.Н. Голубев¹

¹ООО Научно-технический центр «Стекло и керамика», Санкт-Петербург, Россия

²Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург, Россия

³Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета,
Санкт-Петербург, Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: glasscer@yandex.ru

Аннотация. Настоящая работа посвящена получению прочной реакционно-связанной керамики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})\text{-SiC-BN-Si}_3\text{N}_4$. Исследования образцов керамики на различных стадиях изготовления проведены методом РФА, также исследована механическая прочность образцов. Отмечается, что продуктами химических взаимодействий на стадии изготовления керамики, однозначно способствующими улучшению механических свойств керамического образца являются, прежде всего, Si и AlN. Обсуждается влияние на прочность итоговой керамики оксида алюминия, алюмоборатов, нитрида кремния.

1. Введение

Известно, что в настоящее время композиционные материалы на основе керамики и металла – керметы – широко используются во всех областях промышленности. Одно из наиболее перспективных направлений современного и будущего энергетического машиностроения – применение керамики в газотурбинных двигателях. Возможность изготовления отдельных узлов, а в дальнейшем и двигателей полностью из керамических материалов определяется свойствами этих материалов, которые должны превосходить аналогичные свойства металлических сплавов. В связи с этим особую важность приобретают систематические исследования взаимосвязи физико-химических свойств керметов и технологических характеристик итоговых керамических материалов.

Для наших исследований был выбрана система $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})\text{-SiC-BN}$, где в качестве добавки применялся Si_3N_4 . Выбор системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-BN}$ обусловлен тем, что прочностные свойства этой керамики достаточно хорошо изучены [1-3] в диапазоне температур от 25 до 1000 °С. Введение нового компонента интересует как с точки зрения процессов фазообразования, так и изменения физико-химических свойств в исследуемой системе по сравнению с $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})\text{-SiC-BN}$. Выбор Si_3N_4 в качестве дополнительного компонента обусловлен тем, что это компонент обладает достаточной реакционной способностью, чтобы образовывать новые соединения с компонентами базовой системы $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})\text{-SiC-BN}$. В настоящей работе изучена механическая прочность керамики на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-BN-Si}_3\text{N}_4$ в зависимости от процессов фазообразования, протекающих при ее синтезе.

2. Эксперимент

Синтез. Для приготовления исходной шихты были использованы следующие реактивы: порошок алюминия марки ПА-4 (фракция менее 40 мкм), нитрид бора марки ГМ, карбид кремния марки СЧ и нитрид кремния марки LC-12. Составы исследованных в данной работе образцов приведены в Таблице 1.

Метод получения образцов системы $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})\text{-SiC-BN-Si}_3\text{N}_4$ подробно описан в [4, 5] и состоит в следующем: шихта, состоящая из Al, SiC, BN и Si_3N_4 , взвешенных в нужных количествах, механоактивируется в планетарной мельнице (Pulverizette 6), а затем прессуется в заготовки в виде цилиндров диаметром 50 и высотой 35 мм. После прессования заготовки подсушивают и обжигают в вакуумной печи при температуре 1150 °С в течение 1 часа. Далее из полученных заготовок нарезаются образцы для исследований механических свойств в виде брусков с сечением 4х4 мм и длиной 42 мм. Образцы окисляются на воздухе в два этапа: сначала при температуре 1250 °С в течение 20 часов, затем температуру в печи поднимают до 1400 °С, выдерживают образцы 1 час и охлаждают вместе с печью до комнатной температуры.

Таблица 1. Исходные составы исследованных образцов

№ образца	Количество компонентов, мол. %			
	BN	Si_3N_4	SiC	Al
1	5	40	25	30
2	15	30	25	30
3	30	15	25	30
4	10	10	40	40
5	10	25	25	40
6	10	30	20	40
7	5	5	50	40
8	5	15	40	40
9	5	25	30	40
10	15	5	40	40
11	15	15	30	40
12	15	25	20	40

Вышеописанная методика является стандартной обработкой образцов. В ряде случаев, для улучшения прочностных свойств, синтезированная керамика подвергалась двойной обработке по следующей схеме: после обжига в вакууме образцы подвергаются дроблению и помолу; отбирается фракция порошка с размером частиц не более 80 мкм и к ней добавляется порошок алюминия в количестве 20 вес.%. Далее, как и при стандартной обработке, проводится прессование, сушка, вакуумный и окислительный обжиги.

Определение прочности образцов. Брусек образца керамики, полученный после окислительного обжига, на призме-подставке помещают в установку измерения прочностных свойств методом трехточечного изгиба, температура в которой 1000 °С. На брусок опускают шток с усилием до появления на образце трещины или до его разлома. Динамометр фиксирует величину прикладываемого усилия. Прочность керамического образца σ (МПа) рассчитывается по формуле:

$$\sigma = 5La/2hb, \quad (1)$$

где L, h, b – длина, высота и ширина бруска, соответственно (мм); a – величина

приложенного усилия.

Рентгенофазовый анализ (РФА). Информация о фазовом составе образцов керметов и керамики была получена с помощью метода РФА. Съемка дифрактограмм проводилась на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием CuK_{α} – излучения.

3. Результаты эксперимента

В Таблице 2 приведены данные РФА образцов №№1, 3, 4, 8, 12. Прочностные испытания проводились как после стандартной, так и после двойной обработки образцов. Рассчитанные по формуле (1) величины прочности σ исследованных образцов керамики на основе системы Al_2O_3 -SiC-BN- Si₃N₄ представлены в Таблице 3.

Таблица 2. Данные РФА образцов №№ 1, 3, 4, 8, 12.

№ образца	Фазовый состав, %					
	Si ₃ N ₄	Si	α -SiC	β -SiC	α - Al ₂ O ₃	AlN
1	25	31	19	3	9	6
3	7	37	19	4	11	15
4		37	27	4	8	19
8		48	14	5	5	26
12		40	20	4	4	19

Таблица 3. Значения прочности исследованных образцов σ (МПа).

№ образца	σ (стандартная обработка)	σ (двойная обработка)
1	40	37
2	27	48
3	21	22
4	60	26
5	Разрушение образца	37
6	Разрушение образца	23
7	30	Разрушение образца
8	86	26
9	46	23
10	Разрушение образца	51
11	27	30
12	52	25

Разрушение некоторых образцов, указанное в таблице, происходило еще на стадии их подготовки к прочностным испытаниям в процессе окислительного обжига. На Рис. 1-4 и 5-8 представлены зависимости прочности от исходного состава для синтезированных керамических образцов на основе системы Al_2O_3 -SiC-BN- Si₃N₄ после стандартной и двойной обработки, соответственно.

Все исследуемые образцы можно условно разделить на четыре группы: в первой группе (№№ 1-3) варьировалось количество нитридов бора и кремния при постоянном содержании SiC и Al в исходной шихте; во второй (№№ 4-6), третьей (№№ 7-9) и четвертой (10-12) группах изменялось количество нитрида и карбида кремния при фиксированных для каждой группы концентрациях нитрида бора и алюминия.

Из Рис. 1 и 5 видно, что для образцов первой группы необходима двойная обработка, причем зависимость прочности образца от соотношения исходных концентраций BN и Si_3N_4 имеет максимум, после прохождения которого прочность резко уменьшается.

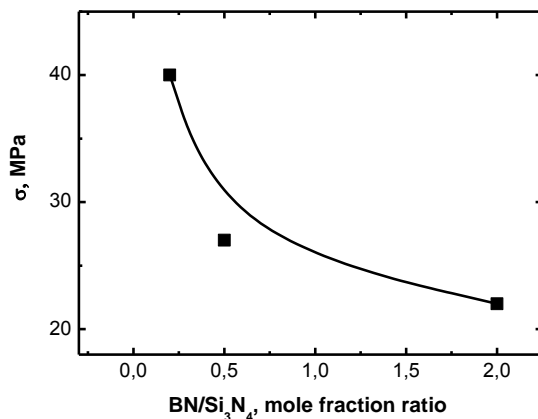


Рис. 1. Зависимость прочности образцов №№ 1-3 после стандартной обработки от соотношения BN и Si_3N_4 в исходной шихте.

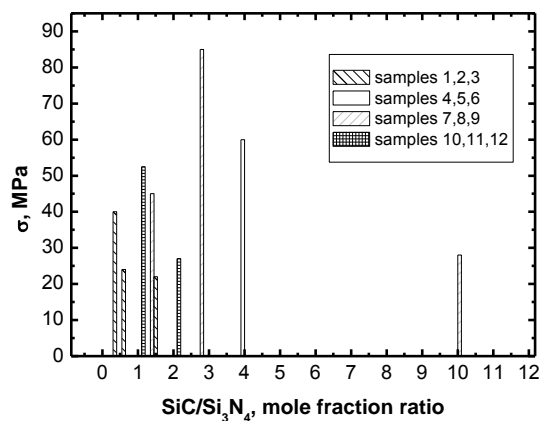


Рис. 2. Зависимость прочности образцов после стандартной обработки №№1-12 от соотношения SiC и Si_3N_4 в исходной шихте.

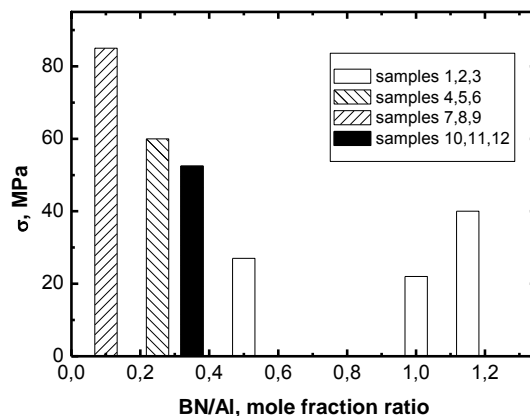


Рис. 3. Зависимость прочности образцов №№ 1-12 после стандартной обработки от соотношения BN и Al в исходной шихте.

Рис. 4 и 6 показывают, что **самые** высокие значения прочности принадлежат тем образцам, в которых различие содержания SiC и Si_3N_4 в исходной шихте невелико при оптимальной концентрации нитрида бора. Если прочность велика, но количества нитрида и карбида кремния сильно различаются, то этим образцам, в большинстве случаев, соответствует малое содержание BN.

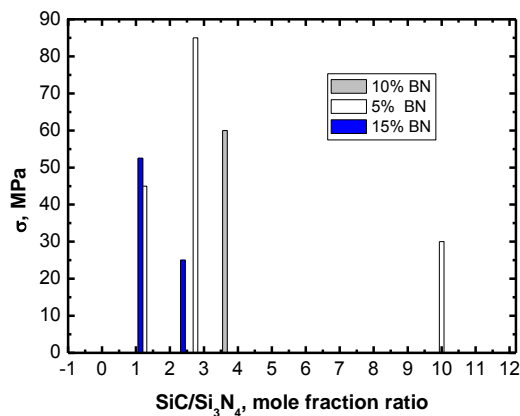


Рис. 4. Зависимость прочности образцов после стандартной обработки №№ 4-12 от соотношения SiC и Si_3N_4 в исходной шихте.

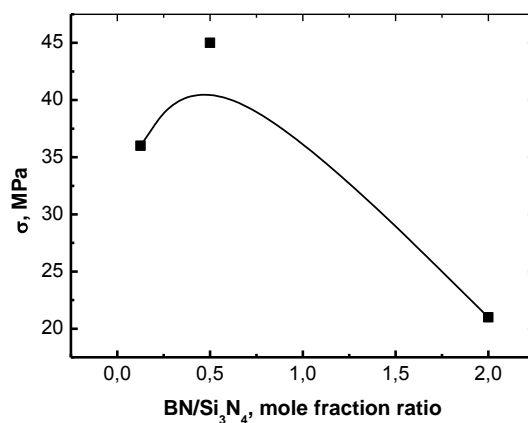


Рис. 5. Зависимость прочности образцов №№ 1-3 после двойной обработки от соотношения BN и Si_3N_4 в исходной шихте.

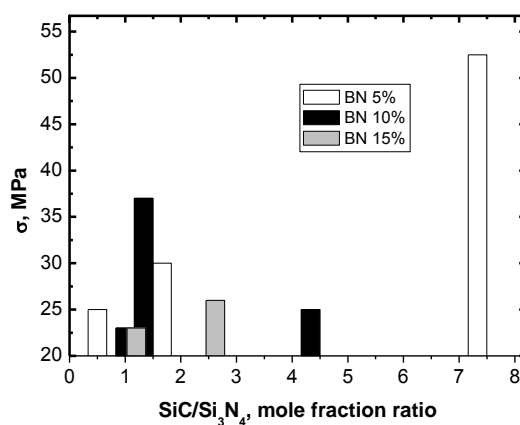


Рис. 6. Зависимость прочности образцов после двойной обработки №№ 4-12 от соотношения SiC и Si_3N_4 в исходной шихте.

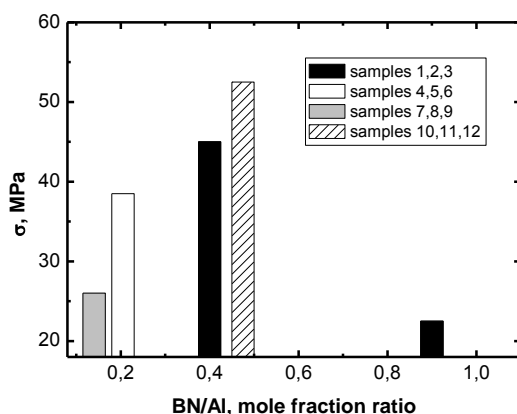


Рис. 7. Зависимость прочности образцов №№ 1-12 после двойной обработки от соотношения BN и Al в исходной шихте.

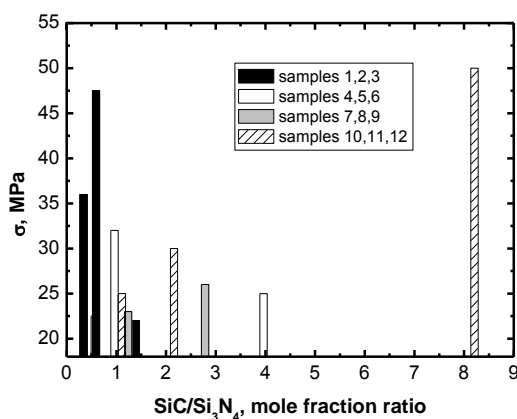


Рис. 8. Зависимость прочности образцов после двойной обработки №№ 1-12 от соотношения SiC и Si₃N₄ в исходной шихте.

В зависимости от соотношения концентраций SiC и Si₃N₄ в образцах можно проследить определенную закономерность, которая отражена на Рис. 2 и 8: при увеличении содержания карбида кремния и малых концентрациях BN прочностные характеристики образцов улучшаются.

Зависимость величины σ образцов исследуемой керамики от количества в них алюминия представлена на Рис. 3 и 7. Из полученных результатов можно сделать вывод о наличии общей тенденции к уменьшению прочности образцов с увеличением содержания в них алюминия. Это явление может быть связано с тем, что при высоких концентрациях Al значительная его часть не вступает во взаимодействия с компонентами кермета, а окисляется, снижая в итоге прочностные показатели.

Образцы, подвергнутые двойной обработке, в ряде случаев, обладают большей прочностью, чем образцы, испытанные после стандартной обработки. Повторное прохождение всех этапов синтеза обеспечивает более полное протекание химических реакций, например, разложение нитрида кремния, окисление алюминия, более равномерное распределение компонентов и фаз, следовательно, меньшую вероятность возникновения и развития трещин.

Ухудшение прочностных характеристик после двойной обработки у некоторых образцов может быть вызвано двумя причинами:

- алюминий, который вводится в образец перед началом второго этапа обработки

для восполнения окисленного и прореагировавшего, может оказаться избыточным, что приведет к уменьшению прочности образца;

- изменение технологического режима охлаждения образцов, связанное с использованием печей с другими тепловыми характеристиками и другим градиентом температуры (образцы №№ 6, 7, 9).

4. Выводы

Анализируя полученные в данной работе результаты, можно установить определенные закономерности.

Для получения прочной реакционно-связанной керамики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-BN-Si}_3\text{N}_4$ необходимо максимально полно провести химические взаимодействия. Информацией о полноте протекания этих процессов будут являться продукты этих взаимодействий, определяемые с помощью РФА. К таким продуктам, однозначно способствующим улучшению механических свойств керамического образца относятся, прежде всего, Si и AlN. Увеличение их концентраций в итоговой керамике должно сопровождаться улучшением ее механических свойств. Оксид алюминия также является продуктом взаимодействия в реакционной смеси, но играет отрицательную роль, «разупрочняя» керамику за счет образования собственной субструктуры при термообработке до 1300°C . Однако выше этой температуры он может активно взаимодействовать с борным ангидридом, образующимся при окислении BN. Продуктами такой реакции будут алюмобораты, что было отмечено ранее при исследовании керамики, не содержащей нитрида кремния. При температурах выше 1300°C происходит плавление алюмоборатной фазы с ее превращением в стеклообразную межзеренную фазу. Данное предположение подтверждают следующие результаты экспериментов:

- большое содержание нитрида кремния, сопоставимое или превосходящее содержание алюминия в составе образца, не способствует увеличению прочностных характеристик, так как реакция разложения нитрида кремния протекает не полностью. В конечном продукте остается значительное количество нитрида кремния, а свободного кремния образуется мало. Это подтверждается низкой прочностью образца № 1, содержащего наименьшее количество кремния, и высокой прочностью образцов №№ 8 и 12, где обнаружено его высокое содержание;

- значительное окисление алюминия способствует образованию меньшего количества нитрида алюминия, при этом снижается прочность образцов. Особенно это заметно по результатам испытаний образцов №№ 1 и 3, в которых содержание Al_2O_3 составляет 9 и 11 %, соответственно;

- во всех образцах присутствуют фазы $\alpha\text{-SiC}$ и $\beta\text{-SiC}$. Согласно литературным данным [6,7], наличие значительного количества α -формы карбида кремния по сравнению с β -формой соответствует увеличению прочностных характеристик керамики. Это явление подтверждают полученные результаты для образцов №№ 1, 3, 4, 8, 12.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (грант 14.B25.31.0017 и контракт 8025) и исследовательского гранта Санкт-Петербургского государственного университета 6.37.671.2013).

Литература

- [1] А.В. Сударев, В.Г. Конаков // *Судостроение* **1** (2011) 33.
- [2] J. Timmonen, M. Myllys, V.G. Konakov, A.V. Soudarev, I.J. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **29** (2011) 175.
- [3] A.V. Monin, E.G. Zemtsova, N.B. Shveikina, V.M. Smirnov // *Nanotechnologies in*

- Russia* **7** (2012) 152.
- [4] В.Г. Конаков, А.В. Сударев, Н.Ф. Морозов, И.А. Овидько, *Способ получения безусадочного конструкционного керамического изделия*, Патент РФ Ru 2399601 C2 от 19/11/2008.
- [5] А.В. Сударев, А.А. Сурянинов, В.Г. Конаков // *Газотурбинные технологии* **10** (2007) 12.
- [6] Г.В. Самсонов, И.М. Винницкий, *Тугоплавкие соединения. Справочник* (Металлургия, Москва, 1976).
- [7] Э.Т. Денисенко, Т.В. Еремина // *Порошковая металлургия* **3** (1985) 157.

STRENGTH OF Al_2O_3 -SiC-BN-Si₃N₄-BASED CERAMICS

V.G. Konakov^{1,2,3}, E.N. Solovyeva^{1,2}, I.Yu. Archakov^{1,2,4}, S.N. Golubev¹

¹Scientific and Technical Center "Glass and Ceramics", St. Petersburg, Russia

²Institute of Problems of Mechanical Engineering, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

³Department of Chemistry, St. Petersburg State University, Staryi Peterhof, St. Petersburg, Russia

⁴Department of Mathematics and Mechanics, St. Petersburg State University, Staryi Peterhof, St. Petersburg, Russia

*e-mail: glasscer@yandex.ru

Abstract. This paper reports the development of a sturdy reactive-linked ceramics based on $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Al})$ -SiC-BN-Si₃N₄ system. Ceramic samples of different initial compositions and varied manufacturing procedure were studied by XRD; mechanical strength of these samples is discussed. It is stated that such products of chemical interactions occurring during ceramics production, as Si and AlN positively affects ceramics strength. The effect of aluminum, aluminum borates, and silicon nitride content on the strength of final ceramics is discussed.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Ministry of Education and Science (grant 14.B25.31.0017 and contract 8025) and St. Petersburg State University research grant 6.37.671.2013.

References

- [1] A.V. Soudarev, V.G. Konakov // *Sudostroenie* **1** (2011) 33, In Russian.
- [2] J. Timmonen, M. Myllys, V.G. Konakov, A.V. Soudarev, I.J. Archakov // *Reviews on Advanced Materials Science* **29** (2011) 175.
- [3] A.V. Monin, E.G. Zemtsova, N.B. Shveikina, V.M. Smirnov // *Nanotechnologies in Russia* **7** (2012) 152.
- [4] V.G. Konakov, A.V. Soudarev, N.F. Morozov and I.A. Ovid'ko, Russian Patent 2399601 C2, 19.11.2008.
- [5] A.V. Soudarev, A.A. Suryaninov, V.G. Konakov // *Gas Turbine Technologies* **10** (2007) 12, In Russian.
- [6] G.V. Samsonov, I.M. Vinnitsky, *Refractory Compounds. Handbook* (Metallurgy, Moscow, 1976), In Russian.
- [7] E.T. Denisenko, T.V. Eremina // *Powder metallurgy* **3** (1985) 157, In Russian.