

УДК 621.762

І.Д. Гнилиця, Я.А. Криль, М.В. Грушецький, П.М. Присяжнюк
Івано-Франківський Національний технічний університет нафти і газу, Україна
Тел.: 050-815-22-44; E-mail: igorqn@nunq.edu.ua

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ПІДВИЩЕННЯ МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІТРИДУ КРЕМНІЮ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ДЕФОРМУВАННІ

Досліджено зміну структури і властивостей вільно спечених матеріалів складу Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -2мас.% Al_2O_3 і Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -5мас.% Al_2O_3 після деформування по схемі прямої екструзії зі ступенем обтиску 55 і 72 %, в діапазоні температур 1750 – 1850 °С при питомих тисках на пуансон 20-30 МПа. Показано, що після високотемпературної екструзії формується анізотропна структура з направлених вздовж напрямку деформування видовжених зерен β - Si_3N_4 . Тріщиностійкість одержаної анізотропної структури в напрямках перпендикулярному і паралельному напрямку екструзії становить 11,5-12,0 МПа·м^{1/2} і 7,5-7,8 МПа·м^{1/2} відповідно. Твердість спечених нітридокремнієвих матеріалів після високотемпературної екструзії зростає на величину до 1,0 ГПа і становить 16,0 ГПа.

Ключові слова: нітрид кремнію, екструзія, мікроструктура, анізотропія, твердість, тріщиностійкість.

Вступ

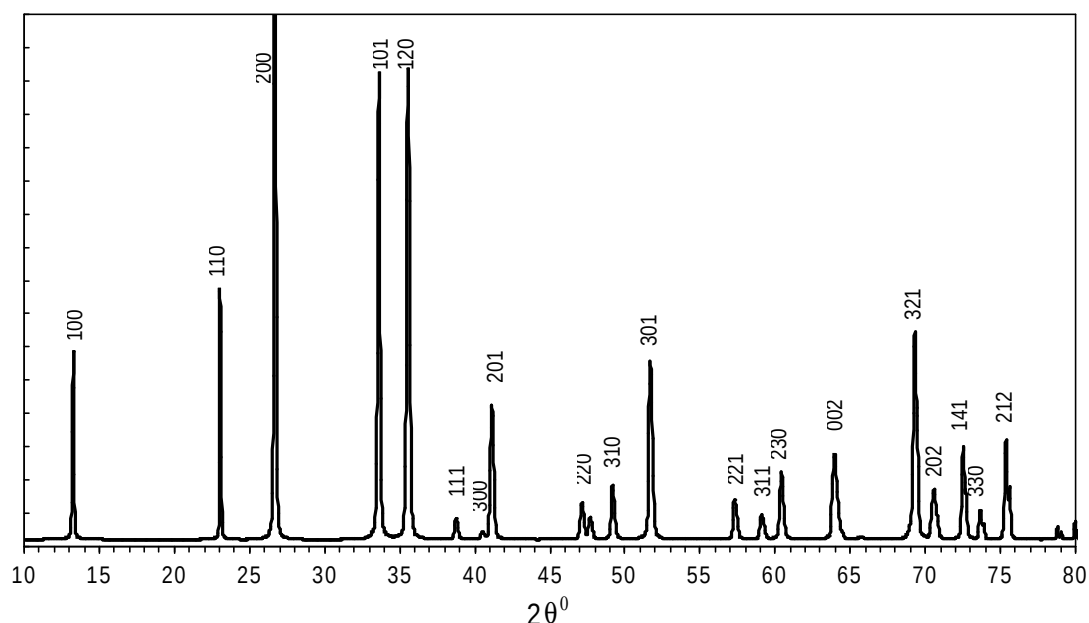
Великим резервом у напрямку підвищення механічних властивостей кераміки на основі нітриду кремнію є застосування методів, які реалізовані у металевих системах: деформаційне зміцнення, дисперсне зміцнення, трансформаційне зміцнення, армування волокнами тощо [1-6].

Реалізація високотемпературного деформування стосовно матеріалів на основі нітриду кремнію дозволить вирішити дві основні задачі:

1) покращення механічних властивостей за рахунок зниження кількості дефектів і доущільнення матеріалу, а також отримання направленої анізотропної структури (текстури), тобто реалізувати структурне зміцнення матеріалу, що може розглядатися як подальший розвиток ідеї створення “самозміцнених” матеріалів на основі нітриду кремнію; 2) розробка технологічних процесів формозміни.

Основний зміст і результати роботи

Для одержання спечених зразків матеріалів для високотемпературного деформування були використані плазмохімічні ультрадисперсні порошки з введеними на стадії синтезу добавками: Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -2мас.% Al_2O_3 і Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -5мас.% Al_2O_3 . Вміст α - Si_3N_4 у вихідних порошках становив 40-60 %, вміст Fe ~ 0,06 %, вміст вільного кремнію ~ 1,0 %. Питома поверхня вихідних порошків становила 30-35 м²/г. Висока питома поверхня, значний вміст вільного кремнію, а також агломерація призводять до локальних неоднорідностей структури і властивостей спеченого матеріалу. З метою мінімізації цих недоліків вихідні порошки у відповідності з методикою [1] на протязі 2 годин гомогенізували у середовищі етилового спирту з наступним відпалом в середовищі азоту при 1450 °С на протязі години. Після відпалу порошки містили 35-40 % α - Si_3N_4 , вільного кремнію ~ 0,1 % при питомій поверхні 15 м²/г.

Рис. 2. Теоретична дифрактограма β - Si_3N_4

Мікроструктурними дослідженнями (рис. 3) встановлено, що зерна спечених матеріалів з добавками Y_2O_3 та Al_2O_3 мали два різновиди: рівновісні з діапазоном розмірів 0,05-0,3 мкм і анізотричні. Діапазон розмірів анізотричних зерен по довжині становив 1-2 мкм, по ширині – 0,05-0,2 мкм. Частка анізотричних зерен в мікроструктурі становила 5-10 об'ємних процентів. Для матеріалу складу Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -5мас.% Al_2O_3 кількість таких видовжених зерен досягала 20-25 об'ємних процентів.

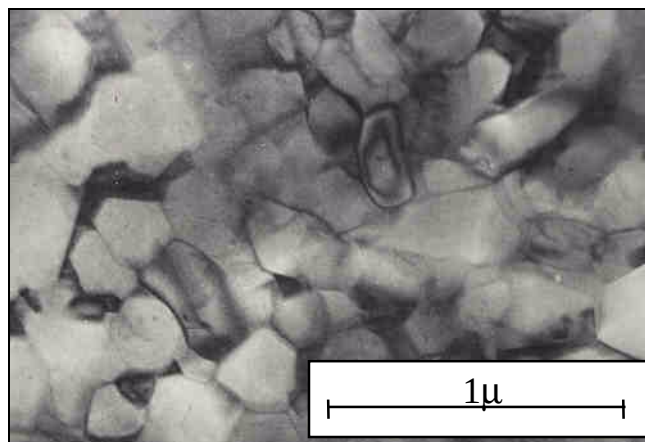


Рис. 3. Мікроструктура вихідних зразків

Твердість вихідних спечених зразків матеріалів з добавками Y_2O_3 і Al_2O_3 $\text{HV}_{10}=15,0$ - $15,5$ ГПа, а коефіцієнт тріщиностійкості вихідних зразків складав $K_{1C10}=5,5$ – $6,0$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$. Межа міцності при трьох точковому згині при 20°C для Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -2мас.% Al_2O_3 становила 520 МПа і для Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -5мас.% Al_2O_3 – 560 МПа.

Деформування по схемі прямої екструзії вихідних спечених зразків матеріалів з добавками Y_2O_3 і Al_2O_3 діаметром 30 мм та висотою 30 мм проводилось на пресі гарячого пресування з використанням графітового прес-інструменту зі ступенем обтиску 55 (рис. 4) і 72 %, що відповідає діаметру після екструзії 20 і 16 мм відповідно, з кутом вхідного конуса матриці 40° в діапазоні температур 1750 – 1850 $^\circ C$ при питомих тисках на пуансон 20-30 МПа на протязі часу до 150 хвилин.

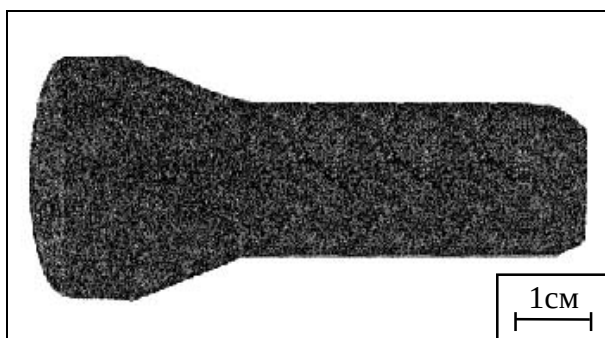


Рис. 4. Зразок екструдований зі ступінню обтиску 55%

У результаті проведених рентгенографічних досліджень встановлено, що після високотемпературної екструзії в деформованому матеріалі крім фази $\beta-Si_3N_4$ реєструється ромбічна фаза Si_2N_2O ($a=8,875(2)$ Å, $b=5,492(1)$ Å, $c=4,853(1)$ Å).

З метою встановлення формування в деформованому матеріалі направленої структури проводилось сканування в напрямках паралельному і перпендикулярному напрямку екструзії. Дифракція від площин паралельних і перпендикулярних напрямку екструзії свідчить про наявність в екструдованому зразку текстури (рис. 5, 6).

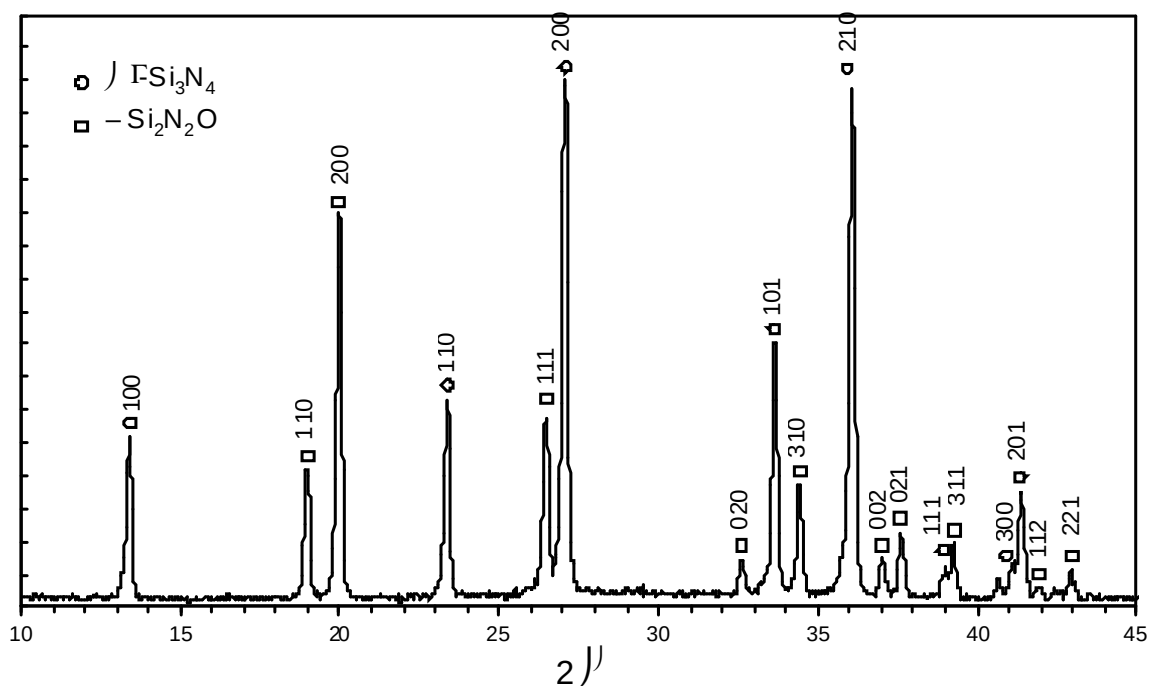


Рис. 5. Фрагмент повнопрофільного аналізу дифрактограми екструдованого зразка Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -2мас.% Al_2O_3 від площин паралельних напрямку екструзії

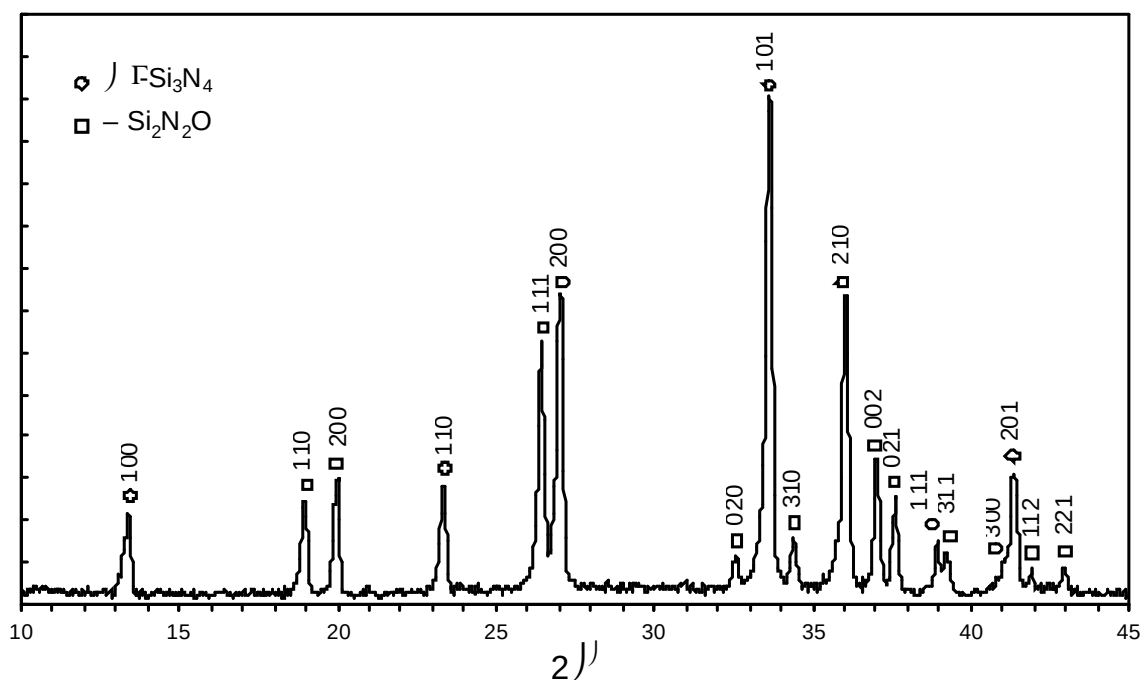


Рис. 6. Фрагмент повнопрофільного аналізу дифрактограми екструдованого зразка Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -2мас.% Al_2O_3 від площин перпендикулярних напрямку екструзії

Як видно з приведених даних в деформованому матеріалі текстуровані обидві фази. Так для площин паралельних напрямку екструзії у випадку $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ коефіцієнт текстури $T_{101}=1,34$, а у випадку $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – $T_{200}=0,75$. Для площин перпендикулярних напрямку екструзії розрахунок дає наступні значення для параметра текстури: у випадку $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – $T_{101}=0,81$, а у випадку $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ – $T_{200}=1,10$.

Структурними дослідженнями встановлено, що у процесі прямої екструзії при температурах 1750-1850 $^{\circ}\text{C}$ (у зразках обох складів і при різних ступенях обтиску) відбувається ріст зерен: діапазон розмірів рівно вісних зерен у структурі деформованого матеріалу становить 0,3-0,7 мкм проти 0,05-0,3 мкм в структурі вихідного матеріалу, а для анізотропічних $l = 0,7$ -5 мкм (1-2 мкм до початку деформування), і $d = 0,3$ -0,7 мкм (0,05-0,2 мкм до початку деформування). При цьому кількість анізотропічних зерен зростає з 5-10 % до 45-50 % по об'єму для матеріалу складу Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -2мас.% Al_2O_3 і з 20-25 % до 50-60 % по об'єму для матеріалу складу Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -5мас.% Al_2O_3 . Максимальна кількість видовжених зерен характерна для матеріалів обох складів, деформованих при 1850 $^{\circ}\text{C}$. Зростання кількості видовжених зерен і збільшення довжини анізотропічних зерен свідчить про існування при високотемпературній екструзії умов для направленого росту рівно вісних зерен та існуючих в структурі матеріалу анізотропічних зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Такою умовою при екструзії є градієнтний розподіл напружень в матеріалі під час деформації.

Зведеного на рис. 7 зображення зразка після екструзії при температурі 1850 $^{\circ}\text{C}$ видно, що в зоні деформації формується структура, в якій чітко виражена направленість видовжених зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ вздовж напрямку екструзії і відсутня певна орієнтація зерен в поперечному напрямку.

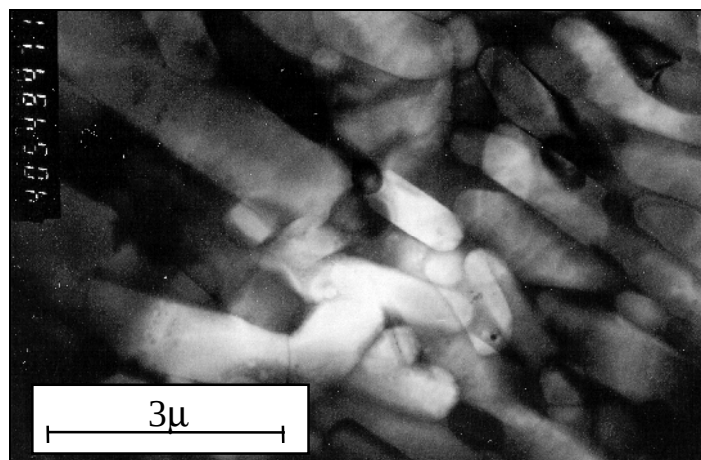


Рис. 7. Мікроструктура екструдованих зразків матеріалу Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -5мас.% Al_2O_3 після ступеню деформації 72 %

Оскільки у структурі до деформування орієнтація видовжених зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ є хаотичною, а після деформування більшість анізотричних зерен мають певну спрямованість, то під час деформування або проходить повна перекристалізація таких зерен з утворенням нових зародків і направленим ростом, або видовжені зерна можуть повертатись в неоднорідному полі напружень. Дані про можливість перекристалізації в літературі відсутні.

Таким чином при високотемпературній екструзії має місце переорієнтація видовжених зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ до положення співвісного з напрямком деформування, і в цьому ж напрямку деформування проходить направлений ріст рівно вісних зерен та існуючих в структурі матеріалу анізотричних зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Після високотемпературного деформування зразків нітридокремнієвих матеріалів по схемі прямої екструзії спостерігається ріст їх механічних характеристик у порівнянні з характеристиками вихідних вільно спечених зразків, причому відповідно анізотропії отриманої структури матеріали після деформування володіють властивостями, які суттєво відрізняються у залежності від того в якій площині (паралельній чи перпендикулярній напрямку екструзії) вони були виміряні (рис. 8, табл. 1).

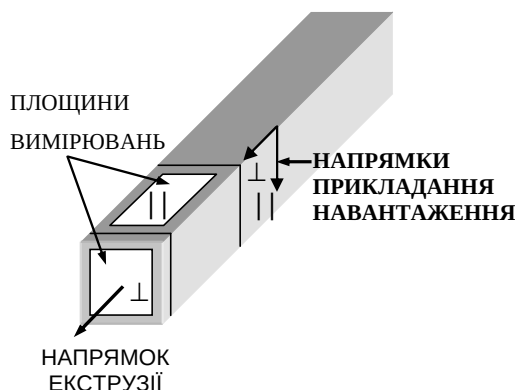


Рис. 8. Схема прикладання навантаження при випробуваннях

Таблиця 1. Механічні властивості нітридокремнієвих матеріалів після деформування методом прямої екструзії зі ступенем обтиску 72 %

№ з/п	Температура екструзії, °С	Тиск, МПа	Площина вимірювань	Тріщиностійкість K _{1C} 10, МПа·м ^{1/2}	Твердість HV10, ГПа
Si ₃ N ₄ – 5мас.%Y ₂ O ₃ – 2мас.%Al ₂ O ₃			Вихідні зразки	5,5-6,0	15,1
1.	1750	30	()	6,5-6,8	15,5
			(⊥)	8,0-8,5	15,7
2.	1800	30	()	7,0-7,5	15,8
			(⊥)	10,5-11,0	16,0
3.	1850	30	()	7,5-7,8	15,9
			(⊥)	11,5-12,0	16,1
Si ₃ N ₄ – 5мас.%Y ₂ O ₃ – 5мас.%Al ₂ O ₃			Вихідні зразки	5,5-6,0	15,1
1.	1750	30	()	6,3-6,5	15,3
			(⊥)	7,0-7,5	15,5
2.	1800	30	()	6,8-7,0	15,5
			(⊥)	9,5-10,0	15,7
3.	1850	30	()	7,2-7,4	15,8
			(⊥)	10,5-11,0	15,9

Анізотропія форми зерна і певна орієнтація зерен, які є взаємопов'язаними явищами, зумовлюють помітну направленість механічних властивостей деформованого матеріалу на основі нітриду кремнію.

Висновки

1. Проведено деформування спечених матеріалів на основі нітриду кремнію з початковою щільністю 95-96 % від теоретичної шляхом прямої екструзії в діапазоні температур 1750-1850 °C при питомому тиску 15-50 МПа з кутом перехідного конуса 40° і ступенем обтиску до 80 %.

2. Показано, що підвищення механічних характеристик після екструзії здійснюється за рахунок формування направленої структури. При цьому значення K_{1C} зростає до $12 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Список літератури:

1. Herrmann M. Silicon Nitride Based Hard Materials / M. Herrmann, H. Klemm, Chr. Schubert // Handbook of Ceramic Hard Materials. Ed by Ralf Riedel. – Dresden: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000. – P. 749-801.
2. Олейник Г.С. Роль пластической деформации в структурообразовании керамических материалов / Г.С. Олейник // Порошковая металлургия. – 1992. – № 3. – С. 80-88.
3. Олейник Г.С. Процессы пластической деформации в керамиках / Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко. – К.: 1997. – 94 с. [Препр. АН Украины. Ин-т проблем материаловедения; 97-10].
4. Олейник Г.С. Самоармированные керамические материалы / Г.С. Олейник. – К., 1993. – 46 с. [Препр. АН Украины. Ин-т проблем материаловедения 93-9].
5. Goto Y. Preferred Orientation and Mechanical Properties of Pressureless Sintered Silicon Nitride / Goto Y., Ohta H., Komatsu M. // Yogyo Kyokaishi. – 1986. – 94, № 1. – P. 167-171.
6. Lee F. Texture and Anisotropy in Silicon Nitride / Lee F., Bowman K.J. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1992. – 75, № 7. – P. 1748-1755.

Надійшла до редколегії 20.02.2012.

**И.Д. Гныльця, Я.А. Крыль,
М.В. Грушецкий, П.М. Прысяжнюк
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РОСТ
МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
НИТРИДА КРЕМНИЯ ПРИ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ
ДЕФОРМИРОВАНИИ**

Исследовано изменение структуры и свойств спеченных материалов составов Si_3N_4 -5мас.% Y_2O_3 -2мас.% Al_2O_3 при деформировании по схеме прямой экструзии со степенью обжатия 55 и 72 %, в диапазоне температур 1750 – 1850 °C при удельных давлениях на пуансон 20-30 МПа. После высокотемпературной экструзии формируется структура из ориентированных вдоль направления деформирования удлиненных зерен β - Si_3N_4 . Трещиностойкость полученной анизотропной структуры в направлениях перпендикулярном и параллельном направлению экструзии составляет 11,5-12,0 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ и 7,5-7,8 $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ соответственно. Твердость после экструзии возрастает на величину до 1,0 ГПа и составляет 16,0 ГПа.

Ключевые слова: нитрид кремния, экструзия, микроструктура, анизотропия, твердость, трещиностойкость.

**I.D. Gnylytsya, Ya.A. Kryl,
M.V. Hrushetskyi,
P.M. Prysazhnyuk
SHAPING OF STRUCTURE AND
INCREASING OF MECHANICAL
PROPERTIES SILICON NITRIDE BASED
CERAMIC MATERIALS AT HIGH
TEMPERATURE DEFORMATION**

The change of structure and properties of sintered materials Si_3N_4 -5mas.% Y_2O_3 -2mas.% Al_2O_3 , Si_3N_4 -5mas.% Y_2O_3 -5mas.% Al_2O_3 , at deformation on direct extrusion with degree of wringing 55 and 72 % within the temperature range 1750-1850 °C and pressures 20-30 MPa was investigated. After high temperature extrusion a structure from oriented along direction of deformation elongated grains of β - Si_3N_4 is formed. The fracture toughness of obtained anisotropic structure in the directions perpendicular and parallel to direction of extrusion were at a rate of 11,5-12,0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ and 7,5-7,8 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ accordingly. Hardness after extrusion increases on 1,0 GPa and it is at level 16,0 GPa.

Keywords: silicon nitride, extrusion, microstructure, anisotropy, hardness, fracture toughness.