

Priprava Si_3N_4 keramike v visokotemperaturnem avtoklavu

Fabrication of Si_3N_4 Ceramic in Hightemperature Autoclave

F. Friedrich¹, M. Komac, D. Kolar, IJS, Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1995-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1995-12-22

S procesom zgoščevanja in utrjevanja silicijnitridne keramike v visokotemperaturnem avtoklavu smo iskali zvezo med pogoji izdelave, mikrostrukturo in mehanskimi lastnostmi. Silicijev nitrid, ki vsebuje Al_2O_3 , MgO in majhne količine kovinskega silicija kot aditiva za sintranje, smo sintrali pri temperaturah 1650°C in 1700°C pod povišanim tlakom dušika in vzorce zadrževali pri temperaturi 1400°C do 12 ur. Študirali smo morfologijo kristalov $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ v gosto sintrani keramiki in njen vpliv na velikost upogibne trdnosti. S kvantitativno analizo mikrostrukture zlomnih površin smo pokazali, da imata v gosto sintrani Si_3N_4 keramiki velikost in porazdelitev velikosti paličastih zrn $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ največji vpliv na upogibno trdnost pri sobni temperaturi. Po postopku sintranja v visokotemperaturnem avtoklavu smo izdelali vzorce rezalnih nožev in kroglic.

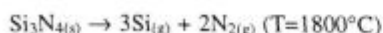
Ključne besede: silicijev nitrid, mikrostruktura, trdnost

The relations between fabrication conditions, microstructure and mechanical properties of silicon nitride (Si_3N_4) have been studied on the basis of densification and strengthening processes. Si_3N_4 with the addition of Al_2O_3 , MgO and small quantities of metallic silicon was sintered at temperatures 1650°C and 1700°C under increased nitrogen pressure. The samples were annealed after sintering up to 12 hours at 1400°C . Morphology of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ in dense matrix and its influence on flexural strength were studied. Quantitative microstructure analyses of fracture surfaces confirmed that, at room temperature, mechanical properties of the dense Si_3N_4 ceramic were mostly influenced by the grain size and the grain size distribution. In further experiments it was shown that the applied sintering process could be suitable for the preparation of cutting tools and balls in a high temperature autoclave.

Key words: silicon nitride, microstructure, strength

1 Uvod

Silicijnitridna keramika je zanimiva zaradi kombinacije odličnih lastnosti, kot so: visoka trdnost, zlomna žilavost, obstojnost na termošoke, korozijo itd., zaradi česar jo lahko uporabimo za konstrukcijske namene v različnih vejah industrije, npr. avtomobilski, kovinski, kemijski itd.. Metoda izdelave konstrukcijskih delov iz Si_3N_4 v visokotemperaturnem avtoklavu je bolj ekonomična v primerjavi z drugimi metodami, daje pa primerljive rezultate¹. S povišanim pritiskom N_2 v peči in z ustreznim izborom sinteraditivov odpravimo osnovne težave, ki jih srečujemo pri sintranju silicijevega nitrida. Zaradi nizke lastne difuzije, se material težko sintra, ko pa se sintranje pri visoki temperaturi aktivira, se začne silicijev nitrid termično razkrajati po reakciji:



Reakcijo razpada obrnemo s povišanjem pritiska dušika in z izbranimi dodatki za sintranje omogočimo zgoščevanje². Zgoščevanje poteka v tekoči fazi ob faznem prehodu ekvialne α -oblike v paličasto obliko $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ^{3,4}. Lastnosti v vse smeri orientiranih $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ zrn odločilno vplivajo na mehanske lastnosti keramike pri sobni temperaturi. Zato je razumevanje vpliva faktorjev na razvoj mikrostrukture pri sintranju v visokotemperaturnem avtoklavu prvi pogoj za izdelavo keramike s kontroliranimi mehanskimi lastnostmi. Paličasta oblika $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ zrn tvori v materialu nekakšno armaturo, katere trdnost je odvisna od oblike, velikosti in porazdelitve velikosti osnovnih kristalov.

2 Eksperimentalno delo

Prah silicijevega nitrida, H. C. Starck z oznako LC-12, smo homogenizirali z dodatki za sintranje v plastičnem atritorskem mlinu z Al_2O_3 kroglicami v alkoholnem mediju 6 ur. Kot additive za sintranje smo vzeli 3,0% Al_2O_3 , 1,2% MgO in do 6% kovinskega silicija. Vzorce v obliki kvadrov smo suho izostatsko stisnili do 62% teoretične gostote in jih sintrali pri tempera-

¹ Mag. Franc FRIEDRICH
Inštitut Jožef Stefan
1111 Ljubljana, Jamova 39

turah 1650°C in 1700°C, pritisku dušika do 30 bar, eno uro v BN zasipu. Vzorce smo v fazi ohlajevanja zadrževali (utrjevali) pri temperaturi 1400°C. Upogibno trdnost vzorcev smo izmerili po 3-točkovni metodi z aparaturom Instron 1362. Velikost in porazdelitev velikosti Si₃N₄-zrn smo merili in prešteli na posnetkih SEM originalnih zlomnih površin, skladno z literaturo^{4,7}.

3 Rezultati in diskusija

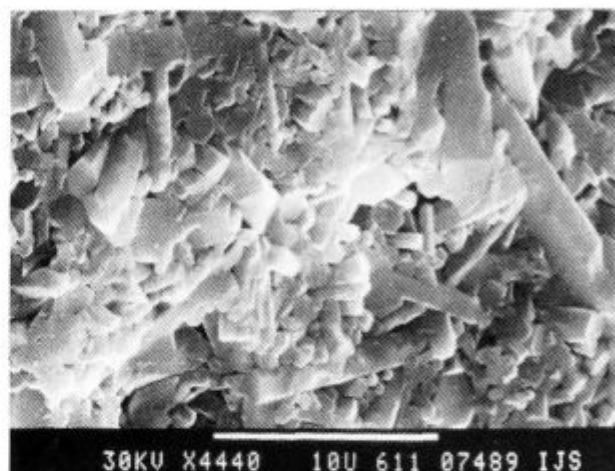
Mikrostrukturo zlomnih površin vzorcev silicijevega nitrída prikazujejo posnetki na slikah 1, 2, 3 in 4. V danem sistemu dobimo gosto keramiko pod manj zahtevnimi pogoji. Popolna in hitra zgostitev keramike je posledica izbora aditivov za sintranje, ki skupaj z SiO₂, prisotnim na Si₃N₄ prahu, tvorijo talino pri temperaturi, ko se začne fazna transformacija α-Si₃N₄ v β-Si₃N₄. Kinetiko procesov zgoščevanja in fazne transformacije poveča še dodatek kovinskega silicija, ki v danih razmerah preprečuje tudi termični razkroj silicijevega nitrída⁵. Med sintranjem se iz oksinitridne tekoče faze izločajo podolgovati kristali β-Si₃N₄. Paličasta oblika nastalih zrn je posledica anizotropije kristalne strukture. Ni še povsem razjasnjeno ali prične rast zrn s homogeno ali heterogeno nukleacijo⁶. V vsakem primeru je rast kristalov, način izločanja ter njihova oblika povezana z lastnostmi in količino tekoče, sekundarne faze. Tekoča faza določa torej kinetiko zgoščevanja in oblikovanje kristalne strukture. Ker se z naraščajočo količino sekundarne faze mehanske lastnosti slabšajo, je potrebno strukturo keramike utrditi. Koncept utrjevanja v našem primeru temelji na tvorbi trdne razopine⁸. Tvorba trdne raztopine omogoča izdelavo goste keramike z minimalno količino residualne sekundarne faze. Ta se namreč lahko raztoplja v kristalni strukturi β-silicijevega nitrída, ne da bi se pri tem porušilo kationsko/anionsko razmerje kristala, 3/4. V našem primeru se relativno majhna količina Al³⁺ nadomesti s Si⁴⁺ in N³⁻ z O²⁻. Domnevamo, da se tudi kovinski silicij vgrajuje v strukturo Si₃N₄, saj ga nismo našli v kovinski obliki. Sklepamo, da smo z utrjevanjem pri 1400°C zmanjšali količino sekundarne faze na približno 4%. Ker se hitrost difuzije zaradi znižanja temperature na 1400°C zniža, je transport materiala mnogo počasnejši, s tem pa je počasnejša tudi rast zrn. Na mestih, kjer se zrna dotikajo, prihaja do zraščanja strukture (t.i. interlock), kar prispeva k povečanju trdnosti sintranega materiala.

Tabela 1: Pogoji priprave in lastnosti Si₃N₄ vzorcev

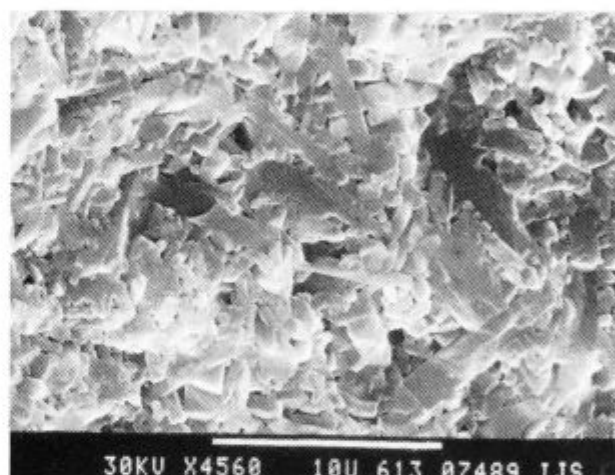
vzorec	1	2	3	4
T sintranja(°C)	1700	1650	1650	1700
t sintranja(h)	1	1	1	1
t utrjevanja(h)	6	12	-	-
T utrjevanja(°C)	1400	1400	-	-
P dušika(bar)	30	30	15	30
% dodanega Si	6	6	3	6
število zrn/10μm ²	45	114	167	97
d _{zrn} (μm), povprečni	0,86	0,63	0,40	0,67
razmerje l/d _{zrn} , povp.(a)	5,6	5,8	5,75	6,4
upogibna trdnost (MPa)	530	920	450	720
teoretična gostota (%)	98,9	99,2	96,6	99,2

Tabela 1 prikazuje razmere pri pripravi vzorcev, pripadajoče lastnosti kristalov v gosti strukturi in velikost upogibne trdnosti. Ugotavljamo, da dobimo pri različnih razmerah priprave goste sintrani vzorcev precej različno

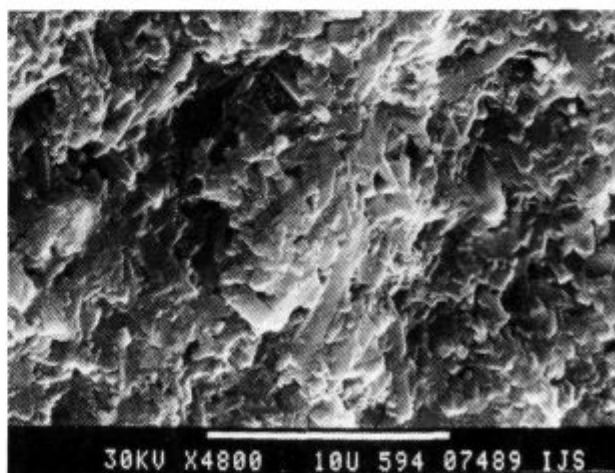
obliko mikrostrukture in s tem različne upogibne trdnosti. Ta se precej spreminja v odvisnosti od povprečne velikosti zrn pri primerljivih povprečnih razmerjih dolžine proti debelini zrn



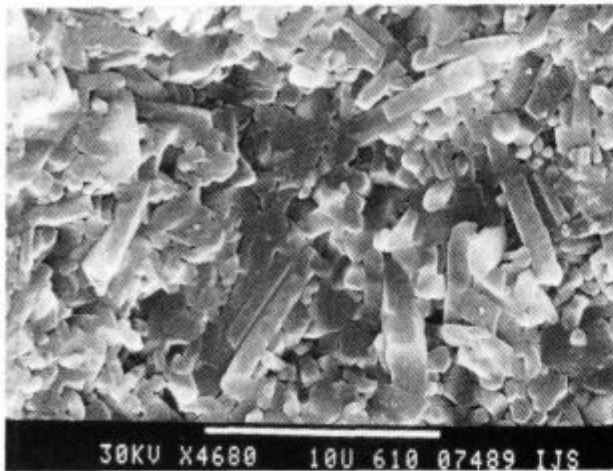
Slika 1: Zlomna površina vzorca 1
Figure 1: Fracture surface of sample 1



Slika 2: Zlomna površina vzorca 2
Figure 2: Fracture surface of sample 2



Slika 3: Zlomna površina vzorca 3
Figure 3: Fracture surface of sample 3



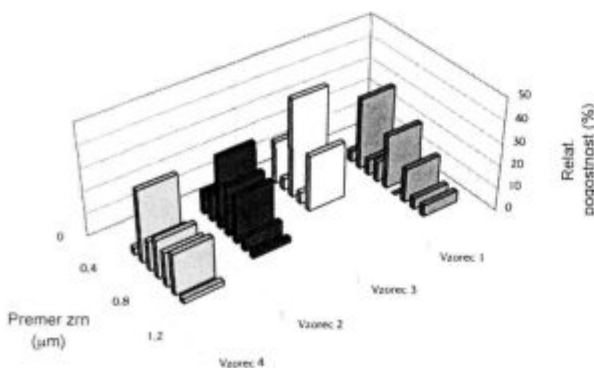
Slika 4: Zlomna površina vzorca 4
Figure 4: Fracture surface of sample 4

(a). Vzorca 2 in 4 imata visoko trdnost. Kot prikazujejo posnetki na slikah 1 do 4 in diagram na sliki 5, imata vzorca 2 in 4 podobno velikost in porazdelitev velikosti zrn. Čeprav ima vzorec 4 višje razmerje a, kaže nižjo trdnost v primerjavi z vzorcem 2.

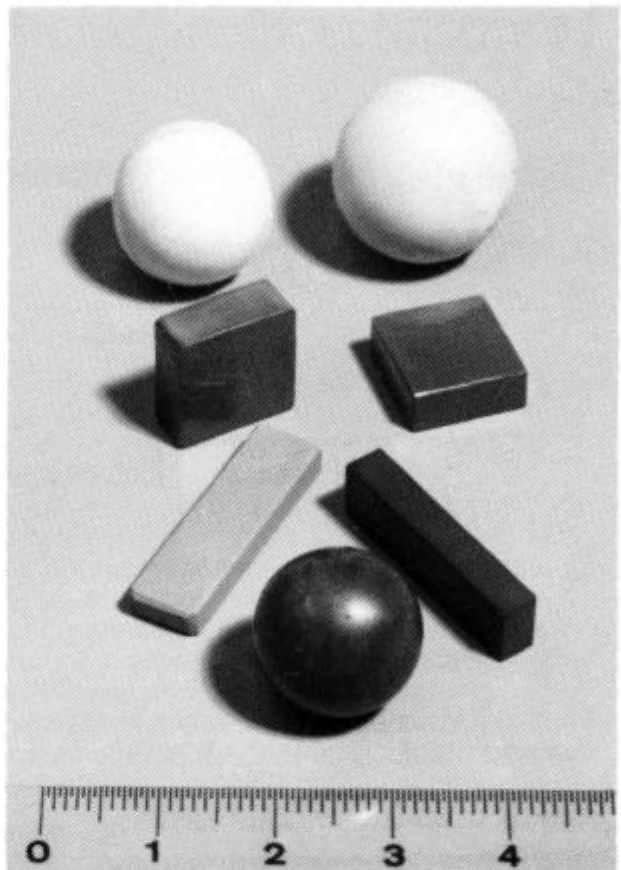
Za razliko od vzorca 4, smo vzorec 2 termično utrjevali pri 1400°C, s čimer smo dosegli strukturo z bolj medsebojno zlitimi kristali in manj steklaste faze. V tako oblikovani strukturi je manj napak. Ovire, ki preprečujejo širjenje razpok, so močnejše kot v strukturi vzorca 3, ko imamo veliko drobnih kristalov, zato material vzdrži višje mehanske obremenitve. Tudi struktura z relativno velikimi zrn (vzorec 1) kaže slabše lastnosti pri obremenitvah na upogib, verjetno zaradi manjšega števila ovir pri širjenju razpoke.

4 Sklep

Gosto sintrano Si₃N₄ keramiko z visoko upogibno trdnostjo lahko pripravimo v visokotemperaturnem avtoklavu. Analiza mikrostrukture kaže, da je upogibna trdnost keramike večja pri vzorcih z večjim deležem srednje velikih zrn (vzorca 2 in 4), ne glede na velikost razmerja dolžina/debelina zrna (a). Pri vzorcu 2, ki ima največjo upogibno trdnost, lahko opazimo podobnost porazdelitve velikosti zrn z normalno (Gaussovo) porazdelitvijo. Vzorca 1 in 2, ki sta bila termično obdelana, imata



Slika 5: Porazdelitev velikosti (premerov) kristalov Si₃N₄
Figure 5: Particle size (diameter) distribution of Si₃N₄ grains



Slika 6: Izdelki iz Si₃N₄ (temni), Al₂O₃ in steatita
Figure 6: Si₃N₄ (dark), Al₂O₃ and steatite products

večjo upogibno trdnost, kot vzorec 3, kljub podobnemu razmerju (a).

Postopek priprave Si₃N₄ keramike v visokotemperaturnem avtoklavu lahko uporabimo za izdelavo mehansko odpornih izdelkov (slika 6).

5 Literatura

- ¹ G. Woting, G. Ziegler, Gasdrucksintern von Siliciumnitrid, *Ber. DKG*, 65, 1988, 10, 11/12, I, II. del
- ² F. Friedrich, M. Komac, D. Kolar, Fabrication of Dense Si₃N₄ Ceramics, *XV. Conference on Silicate Industry and Silicate Science*, Budapest, 1989, 593-597
- ³ M. Mitomo, S. Venosono, Microstructural Development During Gas-Pressure Sintering of α -Silicon Nitride, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 1, 103-108
- ⁴ G. Woting, B. Kanka, G. Ziegler, *Microstructural Development, Microstructural Characterization and Relation to Mechanical Properties of Dense Silicon Nitride, Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*, Ed. S. Hampshire, Elsevier App. Sci., London, 1986, 83-96
- ⁵ S. Baik, R. Raj, Effect of Silicon Activity on Liquid-Phase Sintering of Nitrogen Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc. Comm.*, 68, 1985, 5, C-124-C-126
- ⁶ W. Hermel, M. Herrmann, Ch. Schubert, Have the Limits of the Development of β -Si₃N₄ Materials Already Reached, *The Proceedings of the Third European Ceramic Conference*, Madrid, Ed. P. Duran, J. F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica, 1993, 391-396
- ⁷ F. Friedrich, M. Komac, D. Kolar, Microstructural Development During Gas Pressure Sintering of Si₃N₄, *The Proceedings of the*

F. Friedrich, et al.: Priprava Si₃N₄ keramike ...

First European Ceramic Conference, Maastricht. Ed. G de With, R. A. Terpstra, R. Metselaar, Elsevier App. Sci., 1990. 1398-1402

⁸P. Greil, Strengthening of Silicon Nitride Ceramics, *Ceramics and Metals*, Ed. D. Kolar, M. Kosec, J. Krawczynski, KFA Julich, 1988. 147-156