

УДК 621.791.763.1

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ НИТРИДА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

*Докт. техн. наук КОВАЛЕВСКИЙ В. Н.,
канд. техн. наук КОВАЛЕВСКАЯ А. В., асп. ПЫТКО В. В.*

Белорусский национальный технический университет

Среди карбидных материалов особое место занимают спеченные (SiC) карбидокремниевые керамики и реакционно-связанные (Si/SiC), обладающие высокой удельной прочностью, твердостью, износостойкостью и химической стойкостью при повышенных температурах, низким температурным коэффициентом линейного расширения. Совершенствование свойств SiC-керамик идет по пути создания композиционных материалов, например путем введения нитевидных кристаллов и волокон. Низкие технологические свойства SiC-керамик требуют специальных технологий обработки: горячего прессования, обработки в аппаратах высокого давления, использования высоких энергий для предварительной подготовки порошка к формованию.

Одним из направлений повышения технологических свойств SiC-керамик является создание порошковых композиций, близких по свойствам с нитридом кремния. Если в процессе синтеза керамики образуются частицы волокнистой формы, то может быть решена задача повышения вязкости разрушения керамики.

Получение композиций механическим смешиванием порошков может приводить к образованию агломератов, в которых низкая удельная поверхность и присутствуют примеси. Плазмохимический синтез, позволяющий получать ультрадисперсные порошки композиции нитрид-карбид с развитой удельной поверхностью (до 5000 м²/г), характеризуется наличием примесей от эрозии электродов. Кроме того, в процессе синтеза трудно управлять строением и фазовым составом порошков.

В работе разрабатывалось перспективное направление одновременного синтеза механической смеси порошков композиции Si₃N₄-SiC для керамических материалов с использованием СВС-технологии. Разработаны совместно с СВС-отделом Самарского технического университета (Россия) СВС-Аг процессы, при которых синтез тугоплавких соединений осуществляется с использованием галоидных – (NH₄)₂SiF₆ и азидных солей – NaN₃ в присутствии углерода и кремния. Продуктом синтеза стала механическая смесь карбидных и нитридных порошков (Si₃N₄-SiC) с заданными соотношением компонентов, формы, фазового и химического состава, размером частиц [1–3].

Исследованы закономерности горения системы Si-C-NaN₃-(NH₄)₂SiF₆. Установлено, что устойчивое горение шихты наблюдается за счет протекания экзотермических реакций азотирования кремния. Эндотермический характер реакции образования карбида кремния в процессе синтеза ограничивает состав исходной шихты соотношениями, при которых возможно получение 50 % мас. карбида кремния. Это связано с поглощением теплоты при синтезе SiC и возможностью затухания процесса горения. Иницирование горения шихты приводит к образованию двух независимых фронтов: низкотемпературного (~900 °С) и высокотемпературного (~1800 °С). Присутствие углерода в шихте снижает скорость горения первого фронта до 0,33 см/с, а второго – до 0,36 см/с и уменьшает выход основного продукта (рис. 1).

Установлено, что давление газовой среды (азота) оказывает влияние на температуру, ста-

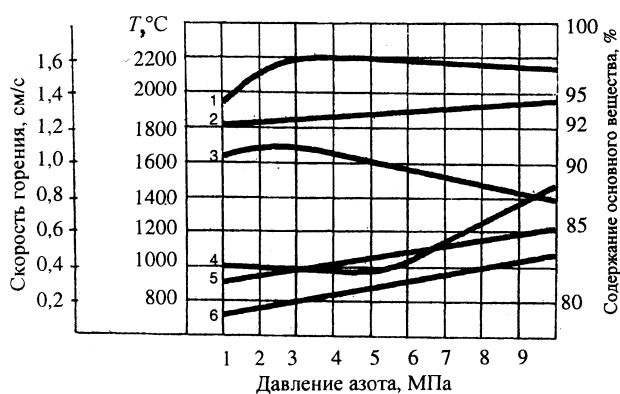


Рис. 1. Зависимость температуры, скорости горения и содержания основного вещества в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ от давления азота в реакторе: 1 – содержание основного вещества $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ в промытом порошке (A_2); 2 – температура второго фронта горения T_2 ; 3 – содержание основного вещества $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ в непромытом порошке (A_1); 4 – скорость первого фронта горения v_1 ; 5 – температура первого фронта горения T_1 ; 6 – скорость второго фронта горения v_2

бильный синтез протекает при давлении 4...7 МПа. Выход продукта (механической смеси карбида и нитрида кремния) достигает 96,7 %. В области низких давлений (1...2 МПа) происходит диспергирование исходной смеси в предреакционном слое и в конечном продукте горения – за счет градиента внешнего давления в зоне реакции. Продукт горения представляет собой рыхлую массу с низким выходом годного продукта. Использование высоких давлений (свыше 7 МПа) приводит к росту в конечном продукте содержания фтористого натрия. Образованная в процессе горения примесь NaF требует ее удаления промывкой в воде продуктов синтеза.

Плотность шихты оказывает незначительное влияние на условия синтеза, что позволило выбрать ее для формования заготовки под синтез как насыпную плотность ($0,36 \text{ г/см}^3$) шихты. Максимальный диаметр заготовки шихты для синтеза определяли, исходя из количества непрореагирующего вещества при его содержании до 20 % мас. Минимальный диаметр соответствует условию начала стабильного горения шихты. Оптимальным принят диаметр заготовки, при котором обеспечивается стабильное горение при минимальном количестве примесей (до 2 %) (рис. 2).

Удельная поверхность порошка кремния оказывает влияние на процесс горения и выход

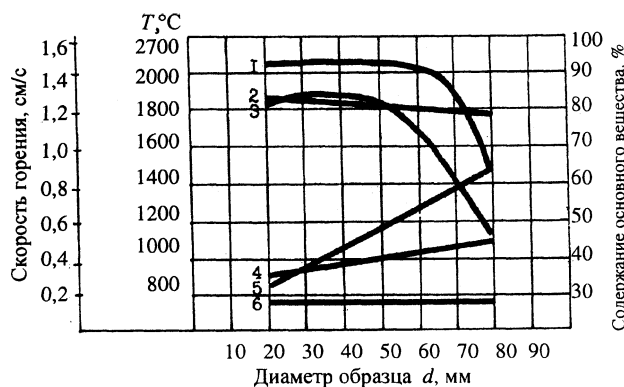


Рис. 2. Зависимость температуры, скорости горения и содержания основного вещества в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ от диаметра образца: 1 – содержание основного вещества в промытом порошке (A_2); 2 – температура второго фронта горения T_2 ; 3 – содержание основного вещества $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ в непромытом порошке (A_1); 4 – температура первого фронта горения T_1 ; 5 – скорость первого фронта горения v_1 ; 6 – скорость второго фронта горения v_2

годного продукта. Это влияние можно проследить исходя из данных, представленных в табл. 1.

С увеличением размера частиц порошка кремния происходит снижение скорости горения с 0,36 до 0,17 см/с. Температура горения во втором фронте не меняется (изменения в пределах ошибки замера). В первом фронте, где идет реакция окисления порошка кремния, с ростом размера частиц повышается скорость горения.

С уменьшением размера частиц кремния повышается доля оксида кремния в шихте и снижается скорость горения порошка кремния.

Таблица 1
Влияние удельной поверхности порошка Si на процесс горения системы $\text{Si-C-NaN}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SiF}_6$ ($p = 4 \text{ МПа}$; $d = 30 \text{ мм}$, $\delta = 0,35 \text{ мм}$)

Удельная поверхность $S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$		$U, \text{ см/с}$		$A, \%$	
	T_1	T_2	U_1	U_2	A_1	A_2
2500	1200	1800	0,60	0,17	86,6	87,6
3000	1200	1800	0,50	0,18	85,4	88,0
4500	1150	1800	0,42	0,28	85,5	89,3
10000	1100	1800	0,38	0,35	85,5	87,1
10000	1100	1800	0,33	0,49	92,8	98,0
13000	1100	1800	0,33	0,36	91,8	97,5

Анализ зависимости выходных параметров синтеза $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ от удельной поверхности порошка кремния показал, что максимальный

выход годного продукта наблюдается для порошка с удельной поверхностью 10...13 м²/г.

Выполненные исследования позволили определить технологические параметры, управляя которыми можно получать композицию Si₃N₄-SiC с заданными составом, свойствами и строением. Полученная композиция керамических порошков Si₃N₄-SiC представляет собой механическую смесь для изготовления композиционных материалов, в которой в качестве упрочняющего компонента содержатся дисперсные частицы α-SiC, имеющие высокие твердость и модуль упругости. Основным компонентом являются α- и β-Si₃N₄. Более высокие технологические свойства нитрида кремния определяют режимы последующей обработки керамического порошка.

Свойства, химический и фазовый состав керамических порошков Si₃N₄-SiC для композиции с соотношением компонентов Si₃N₄/SiC 80/20 и 50/50 % мас. представлены в табл. 2.

Синтезированный одновременно с α-SiC нитрид кремния по СВС-Аг-технологии имеет α- и β-модификации. Низкотемпературная модификация α-Si₃N₄ с параметрами гексагональной решетки *a* = 0,3; *c* = 1,5 в виде частиц неправильной формы со следами пластической деформации и средним размером 0,2 мкм оказывается термостабильной вплоть до температуры спекания керамики 1650...1850 °С, что превышает температуру α-β превращения Si₃N₄

(1450 °С). Si₃N₄ синтезируется в виде частиц шести- и восьмигранной формы размерами 0,02...0,2 мкм. Морфология частиц представлена на рис. 3.

Таблица 2

Состав и некоторые свойства керамических порошков

Характеристика порошка	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ -SiC (80/20)	Si ₃ N ₄ -SiC (50/50)	SiC (Штарк)
• Удельная поверхность, м ² /г	4...6	8...9	11...13	5...6
• Плотность, ×10 ⁻¹¹ см ⁻²	—	2,17	2,21	2,061
Форма и размер частиц, мкм				
• Сферическая	—	0,05...0,20	0,05...0,20	—
• Неправильной формы	—	0,2...0,4	0,2...0,65	0,77
• Неправильной формы	0,8	0,05...0,7	0,05...0,35	—
• Изометрические	0,7	0,2...0,8	0,2...0,7	—
• Волокна	0,1/3,2	0,1/2,8	0,1/2,1	—
Фазовый состав, %				
• α-SiC	—	20	50	100
• α-Si ₃ N ₄	40	25	20	—
• β-Si ₃ N ₄	60	53	27	—

В зависимости от объемного содержания в исходной смеси углерода изменяются условия синтеза. При малых объемных долях углерода в композиции нитрид-карбид кремния при соотношении Si₃N₄/SiC 80/20 % мас. формируется

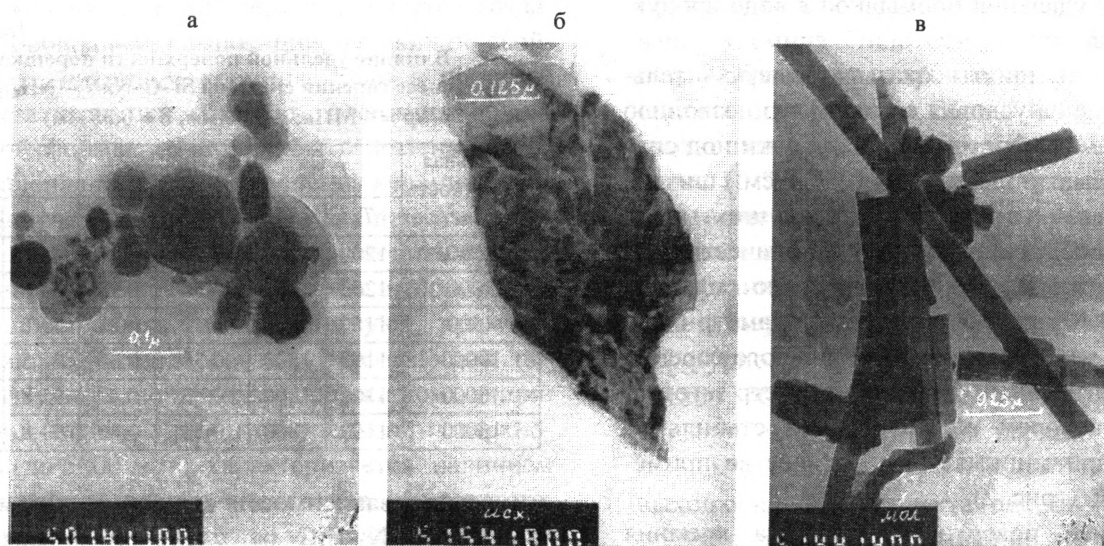


Рис. 3. Морфология частиц порошка Si₃N₄-SiC: а – Si₃N₄-SiC; б – β-Si₃N₄; в – α-Si₃N₄

значительное количество частиц Si_3N_4 волокнистого строения. При соотношении $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 50/50 % масс. процесс идет при более низких температурах, формируется значительное количество дисперсных частиц $\alpha\text{-SiC}$. Основой композиции являлся нитрид кремния, упрочняющим компонентом служит карбидная составляющая.

Дисперсность вместе с чистотой порошка определяют технологические свойства и, в конечном итоге, прочность и вязкость разрушения конструкционной керамики. Получение порошков высокой дисперсности, содержащих дискретные (короткие) волокна, может дать положительный результат для определенной

группы изделий, работающих в условиях высоких температур и ударных нагрузок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология, структурообразование и свойства керамических материалов на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ / В. Н. Ковалевский, А. В. Ковалевская, Л. Ф. Керженцева // Материалы 51-й междунар. науч.-техн. конф. БГПА. – Мн., 1995. – Ч. 8. – С. 45–47.
2. Деформационные изменения в структуре $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ / В. Н. Ковалевский, А. В. Ковалевская, Л. Ф. Керженцева и др. // Новые материалы и технологии в металлургии и машиностроении. – Запорожье, 1998. – № 2. – С. 79–86.
3. А. с. 1525996 СССР. Способ получения керамического порошка / В. Н. Ковалевский и др. – 1990.

УДК 621

МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ ПОКРЫТИЙ

Докт. техн. наук, проф. ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф., канд. техн. наук, доц. МАКАРЕВИЧ С. С., доктора техн. наук, профессора МРОЧЕК Ж. А., КОЖУРО Л. М., ПАШКЕВИЧ М. Ф.

Белорусский национальный технический университет

Известно [1–3], что в процессе газотермического формирования покрытий поверхность кристаллизации осаждаемого материала перемещается по нормали к основе. Происходящее при этом изменение температуры приводит к тепловому расширению в системе покрытие–основа. Наличие в системе разнородных по теплофизическим свойствам компонентов и градиента температуры по сечению приводит к тому, что тепловое расширение поверхности проходит в стесненных условиях, а это вызывает изменение структурного равновесия.

Остаточные напряжения, возникающие при формировании покрытия, – один из главных факторов, определяющих адгезию покрытия с основой. Однако измеряемая адгезия включает в себя величину остаточных напряжений, что не позволяет провести их точную оценку из-за сложности задачи математического описания процесса формирования остаточных напряжений из-за его дискретного характера, наличия пор, различия физико-механических свойств

материалов покрытия и основы, наличия переходной зоны и т. д. Решение этой задачи вряд ли возможно в ближайшем будущем. Именно это и определяет актуальность разработки инженерных методов расчета напряжений, основанных на упрощениях реальной картины образования напряжений.

При плазменном осаждении покрытий имеют место все три вида напряжений (напряжения I, II и III рода), но причиной нарушения прочности покрытия, появления трещин и отслоения являются напряжения I рода. Поэтому в экспериментальных и теоретических работах изучаются в первую очередь эти напряжения. Покрытия в первом приближении рассматриваются как сплошная среда, что может быть оправдано их невысокой пористостью. Это существенно упрощает задачу и позволяет проводить расчеты в рамках разработанных теорий механики сплошной среды (сопротивления материалов, теорий упругости, пластичности и др.), хотя, конечно же, и вносит определен-