

УДК 666.3-187:620.186.14

НИТРИДКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА СО СПЕКАЮЩИМИ ОКСИДНЫМИ ДОБАВКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ ОРГАНОИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНА

Спеченные заготовки для сферических тел качения из нитридкремниевой керамики были получены с использованием добавки иттрийсодержащего органоалюмоксана — элементоорганического олигомера, растворимого в традиционных органических растворителях и переходящего при пиролизе в оксидную алюмоиттриевую спекающую добавку в заданном массовом соотношении $Al_2O_3/Y_2O_3 = 3/1$. Исследования, проведенные с помощью термогравиметрии, рентгенофазового анализа, оптической и электронной сканирующей микроскопии, показали, что особенностью применения элементоксана вместо спекающих добавок порошков оксидов алюминия и иттрия является равномерное распределение оксидов алюминия и иттрия в Si_3N_4 -керамике и химическая активность продуктов пиролиза органоиттрийоксаналюмоксана (ОИА), в том числе аморфных наноразмерных оксидов на поверхности порошка Si_3N_4 . Плотность, пористость, микроструктура и степень чистоты полированной поверхности полученной керамики свидетельствуют о ее перспективности для использования в качестве заготовок высококачественных тел качения.

Ключевые слова: нитрид кремния, органоиттрийоксаналюмоксан (ОИА), микроструктура, шероховатость, тела качения.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее востребованных в мире применений нитридкремниевой керамики является изготовление из нее высококачественных тел качения [1–5], шероховатость на которых не должна превышать 0,014 мкм [6]. Это требование определяет минимальный уровень химической и структурной однородности керамики для данного применения.

Важным фактором, влияющим на достижение комплекса высоких характеристик спеченных изделий из Si_3N_4 , является однородность распределения введенных в порошок нитрида кремния дозированных добавок, обеспечивающих процесс спекания за счет образования жидкой фазы [7, 8]. Распространен способ введения добавок методом механического смешивания порошков в жидкой среде со смешивающими телами в различных типах мельниц и атриторах [1, 4]. Однако для достижения максимальной однородности распределения добавок, вводимых в шихту данным способом,

длительность процесса смешивания может достигать 20 ч и более. При этом даже при такой длительности нельзя гарантировать полную однородность шихты, особенно в случае использования добавок в виде нанопорошков, трудно поддающихся деагломерации [5]. Длительное смешивание также может приводить к образованию в шихте намола материала мелющих тел, что негативно сказывается на химической и фазовой однородности спеченной керамики [9]. Кроме того, в случае значительной разницы в содержании компонентов шихты (а оптимальное содержание оксидных спекающих добавок в шихте на основе нитрида кремния обычно не превышает 15 мас. % [2]) достижение однородности перемешивания особенно затруднено.

Перечисленные проблемы могут быть в значительной степени устранены путем применения растворного метода введения спекающих добавок [10], например методом золь-гель технологии нанесения тонких пленок алкоксидов на поверхность разных материалов. Данный метод характеризуется возможностью достижения высокой химической однородности многокомпонентных тонкопленочных наносистем за счет равномерного распределения компонентов в исходном растворе [11]. Авторы [12] использовали другие соединения — растворы элементоксанов — для получения прочной и устойчивой к растрескиванию керамики на



Е. А. Богачев
E-mail: eug-bogatchev@mail.ru

основе карбида кремния с плотностью, близкой к теоретической для карбида кремния ($3,21 \text{ г/см}^3$). Применение почти не подверженных гидролизу элементооксидных олигомеров позволяет значительно сократить процесс формирования шихты, который для золь-гель компонентов из-за необходимости гидролиза соединения для образования оксидных фаз является многоэтапным и длительным (от одного дня и более) и не гарантирует их равномерного взаимного распределения. Кроме того, преимуществами элементооксидных являются отсутствие неконтролируемых примесей, достижение высокой совместимости компонентов, возможность моделирования микро- и макроструктуры будущей оксидной керамики уже на стадии синтеза олигомеров [12, 13].

Известно [1–5], что смесь оксидов алюминия и иттрия в разных соотношениях является одной из наиболее распространенных спекающих добавок для нитрида кремния. Вследствие одинаковой химической природы эти элементы могут образовывать единую пространственную элементооксидную структуру, которая в результате термического разложения формирует смесь оксидов в заданном на стадии синтеза элементоорганического соединения соотношении [13, 14].

Цель данной работы — исследование особенностей фазообразования в шихте из нитрид-кремниевой керамики с керамообразующим элементоорганическим олигомером, введенным в нитрид кремния растворным методом, а также оценка свойств получаемой керамики применительно к использованию в телах качения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПОЛЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для приготовления шихты керамического материала в качестве основного компонента использовали дисперсный порошок Si_3N_4 марки SNE-10 (Япония) с размером частиц $D_{50} \leq 1 \text{ мкм}$, к которому добавляли органоиттрийоксид-алюмоксан (ОИА) общей формулой $(\text{Al}_m)(\text{Y}_n)[(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_p(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_s(\text{O}-\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)_x(\text{OH})_z\text{O}_y]_{(m+n)}$ в растворе этанола с содержанием оксидов в керамическом остатке, мас. %: Al_2O_3 76,4, Y_2O_3 23,6 (производство АО «ГНИХТЭОС»). Для приготовления шихты жидкий предкерамический прекурсор вливали в необходимое количество порошка Si_3N_4 и перемешивали полученную смесь механической мешалкой в течение 0,3 ч. Затем смесь сушили до постоянной массы при 70°C и измельчали в агатовой ступке до получения порошкообразного состояния.

Далее с помощью специально разработанных эластичных пресс-форм методом холодного

изостатического прессования (ХИП) формовали заготовки керамических шариков с примерным диаметром 20 мм (рис. 1).

Заготовки отжигали в вакууме $0,1 \text{ Па}$ при 850 , 1000 и 1500°C и на воздухе при 730°C . Затем образцы спекали в вакуумно-компрессионной печи KLINE (Германия) при 1800 – 1820°C и давлении азота 1 – 70 МПа .

Дифференциальный термический анализ шихты-ОИА проводили в корундовых тиглях на синхронном термоанализаторе модели TA Instruments STD (США). Скорость нагрева в среде азота до 1500°C составляла 10 град/мин . Кажущуюся плотность и открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 473.4–81.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Empyrean (PANalytical B. V., Нидерланды). Для РФА, исследования микроструктуры, распределения закрытых пор и равномерности распределения спекающих добавок в керамических материалах из образцов делали шлифы. Микроструктуру и распределение закрытых пор исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе

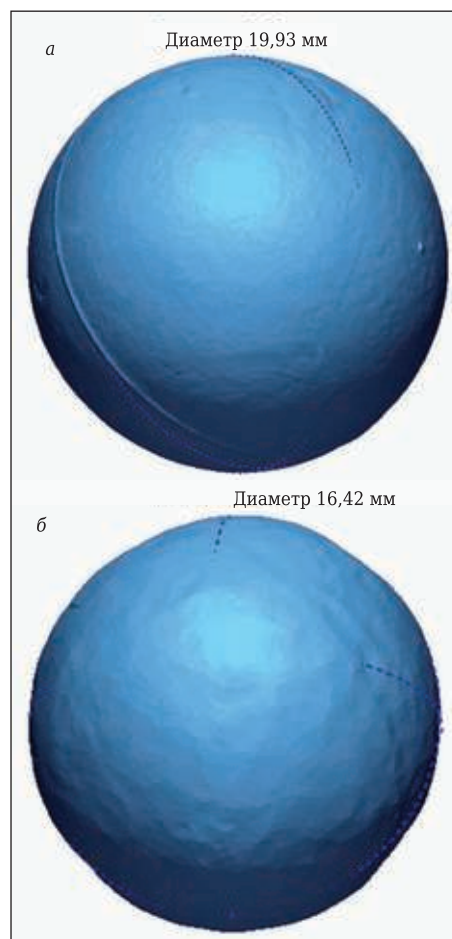


Рис. 1. Геометрия керамической заготовки после ХИП (а) и спекания (б)

Axio Vert. A1 (Германия) с использованием программного обеспечения Thixomet (Россия). Равномерность распределения спекающих добавок контролировали также на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG со встроенной системой микроанализа EDAX Trident XM 4.

Шероховатость полированной поверхности спеченной керамики исследовали на профилометре-профилографе Teylor Hobson (Великобритания). Измерения проводили на полированных шлифах в центре и на краю (не менее 1,5 мм от края) полусферических образцов. Приведенные данные наиболее характерны для общей картины по результатам не менее чем 10 замеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны карты распределения алюминия, иттрия и кислорода в характеристических лучах в образцах керамики.

Количественные данные по усредненному составу керамики на площади размерами 1500×1000 мкм в центре и с краев шлифа представлены в таблице.

Наиболее распространенным критерием оценки качества смешения смесей является коэффициент неоднородности (вариации) V_c , % [15]:

$$V_c = \frac{100}{\bar{c}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \overline{c_i - (c)^2}},$$

где $\bar{c}$ — среднеарифметическое значение концентрации ключевого компонента в пробах, %; c_i — значение концентрации ключевого компонента в i -й пробе, %; n — число проанализированных проб.

Данные рис. 2 и таблицы свидетельствуют о высокой степени химической однородности керамики, полученной с использованием ОИА:

Элементный состав спеченной заготовки

Элемент	Содержание элемента, мас. %			V_c , %
	с краю	в центре	с краю	
Si	51,2	51,08	50,95	—
N	31,81	31,87	31,59	—
Al	4,76	4,76	4,95	2,1
Y	2,73	2,99	2,9	4,6
O	9,5	9,3	9,61	—

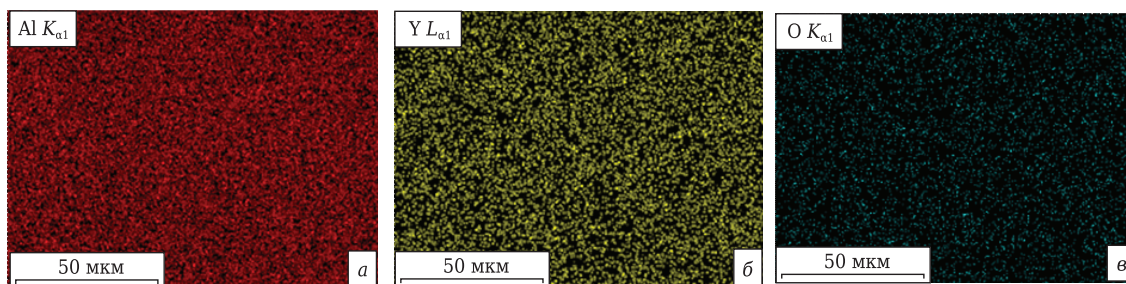


Рис. 2. Карты распределения алюминия (а), иттрия (б) и кислорода (в) в образце спеченной керамики

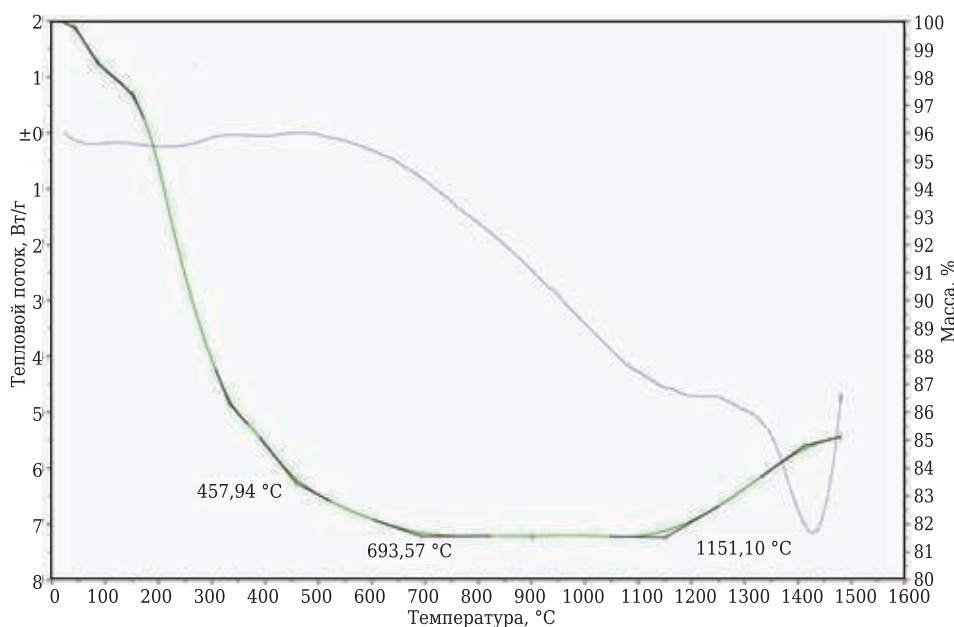


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТА смеси нитрид кремния – ОИА

значение коэффициента вариации концентрации ключевого компонента (иттрия) не превышает 5 %.

На рис. 3 показаны результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа смеси нитрид кремния – ОИА в зависимости от температуры.

Термогравиметрия указывает на завершение потери массы смесью нитрид кремния – ОИА по достижении температуры 700–730 °С, тогда как полное терморазложение чистого ОИА в публикации [14] фиксирует значительно более низкую температуру (500–550 °С). Согласно масс-спектрометрическому исследованию [14], основное удаление органических летучих происходит в интервале 150–350 °С, однако заметное выделение из ОИА восстановительных газов (в частности, водорода) происходит вплоть до 600 °С. Газы-восстановители могут частично восстанавливать как зарождающуюся высокоактивную аморфную оксидную фазу $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Y}_2\text{O}_3$, так и наноразмерные слои диоксида кремния на поверхности частиц Si_3N_4 с соответствующей потерей массы. При более высоких температурах не исключено взаимодействие с нитридом кремния высокодисперсной оксидной фазы по схемам превращения [15].

Таким образом, убыль массы в смеси нитрид кремния – ОИА за температурным пределом пиролиза ОИА при 500–700 °С следует отнести к взаимодействию между продуктами пиролиза ОИА и поверхностью частиц нитрида кремния.

РФА указывает на образование в отожженном при 850 °С образце смеси нитрид кремния – ОИА силлиманита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, алюмината иттрия YAlO_3 и даже Al_2Y_3 (рис. 4, а), что подтверждает протекание восстановительных процессов в смеси.

Согласно кривой ТГА (см. рис. 3), в интервале 1150–1500 °С происходит незначительный рост массы образца (~3,5 %) с образованием β -сиалона $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ (что коррелирует с данными, полученными в публикации [16] для сиалона того же состава), сопровождающимся поглощением тепла (см. рис. 3), а также алюмината иттрия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, тридимита SiO_2 и свободного кремния (рис. 4, б).

Проведение отжига заготовок смеси нитрид кремния – ОИА на воздухе при 730 °С, по-видимому, способствует устранению влияния восстановительной атмосферы при пиролизе ОИА: в составе смеси обнаружены α - Si_3N_4 и алюминат иттрия AlY_2O_3 (рис. 4, в). После спекания в керамике присутствует только β - Si_3N_4 (рис. 4, г).

На рис. 5 показана микроструктура шлифа спеченной керамики, полученной из смеси нитрид кремния – ОИА. При этом измеренная закрытая пористость керамики на краю образца имеет величину 0,049 %, в центре — 0,59 %. Такие показатели приводят к высокому классу чистоты полированной поверхности (рис. 6, а), соответствующей на приведенной дорожке измерения классу G3. Однако при попадании иглы профилометра-профилографа в пору класс точности значительно снижается (рис. 6, б).

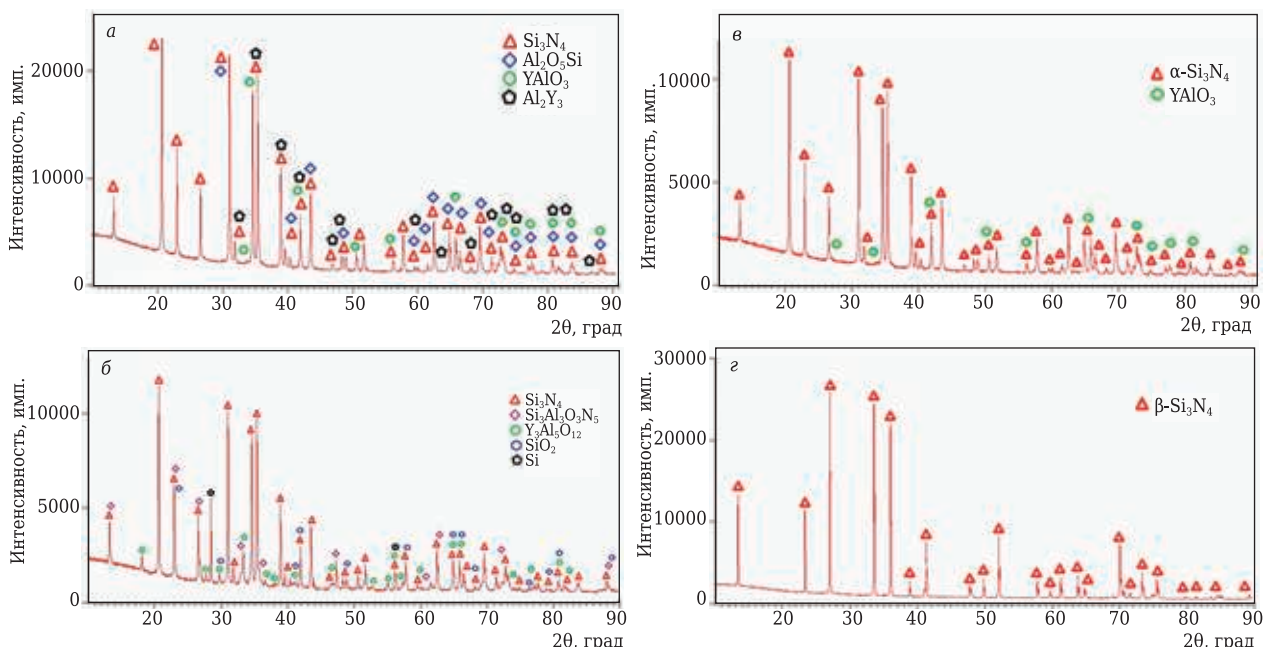


Рис. 4. Дифрактограмма материала заготовки смеси нитрид кремния – ОИА после отжига при 850 °С (а) и 1500 °С (б) в вакууме, при 730 °С на воздухе (в) и после спекания при 1800 °С (г)

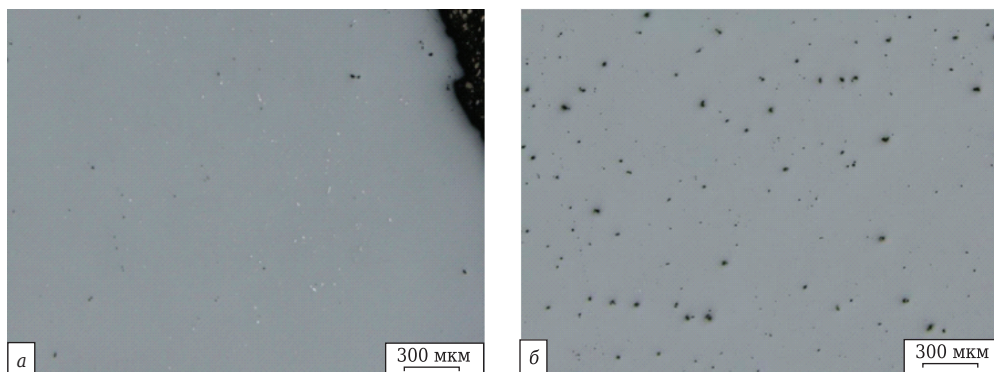


Рис. 5. Микроструктура шлифа спеченной керамики, полученной из смеси нитрид кремния – ОИА на краю (а) и в центре образца (б)

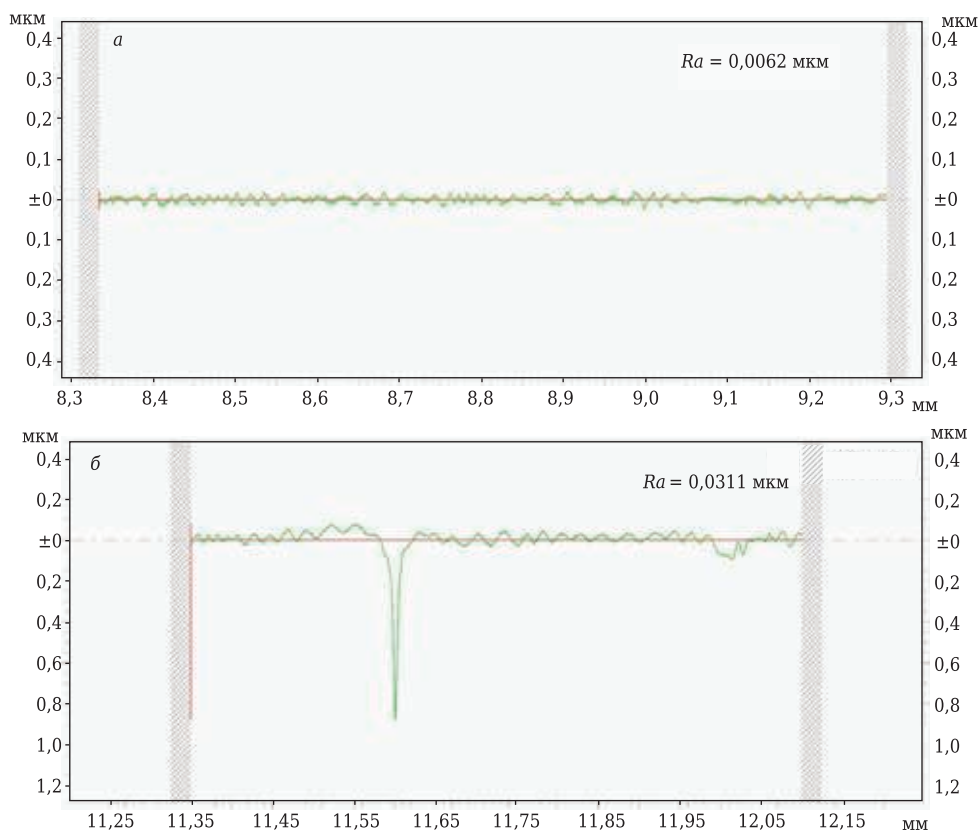


Рис. 6. Измерение шероховатости на краю поверхности шлифа керамики, полученной из смеси нитрид кремния – ОИА: а — беспористый участок; б — участок с единичными порами

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенными исследованиями показано, что введение в порошок нитрида кремния органоиттрийоксаналюмоксана взамен оксидных порошков обеспечивает:

- высокую степень однородности шихты, в которой продукты разложения ОИА взаимодействуют с диоксидом кремния на поверхности частиц нитрида кремния и с самим Si_3N_4 в ходе спекания, что выражается, в частности, в убыли массы смеси нитрид кремния – ОИА за пределами температурной границы пиролиза олигомера в интервале 500–700 °С;

- значительно более низкую температуру полного пиролиза ОИА-добавки (730–750 °С) в смеси с нитридом кремния по сравнению со смесью Si_3N_4 -алкоксидов [11], полученной по золь-гель технологии (1200 °С);

- частичное восстановление аморфных оксидов алюминия, иттрия и кремния в смеси нитрид кремния – ОИА в ходе высокотемпературного отжига;

- обеднение оксидной фазы смеси нитрид кремния – ОИА (с учетом поверхностного слоя SiO_2 на частицах порошка Si_3N_4), что может при-

водить к повышенной пористости спеченной нитридкремниевой керамики;

– шероховатость полированной поверхности полученной керамики на уровне класса точности G3 по ГОСТ 32932–2014.

Полученные результаты позволяют использовать разработанную керамику, существующую в виде сферических заготовок требуемого размера, для получения высококачественных тел качения.

Библиографический список

1. **Матрёнин, С. В.** Техническая керамика : уч. пособие / С. В. Матрёнин, А. И. Слосман. — Томск : Издательство ТПУ, 2004. — 75 с.
2. **Petzow, G.** Silicon nitride ceramics. High performance non-oxide ceramics II / G. Petzow, M. Herrmann // Structure and Bonding. — 2002. — Vol. 102. — P. 48–166.
3. Химическая технология керамики ; под ред. проф. И. Я. Гузмана. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
4. **Андреевский, Р. А.** Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андреевский, И. И. Спивак. — М. : Металлургия, 1984. — 136 с.
5. **Гришов, В. Л.** Современные технологии в порошковой металлургии / В. Л. Гришов, С. А. Котов, В. Н. Цеменко. — СПб. : Издательство Политехнического университета, 2010. — 385 с.
6. **ГОСТ 32932–2014.** Библиографическая запись. Подшипники качения. Шарики керамические. — М. : Стандартинформ, 2015. — 11 с.
7. **Перевислов, С. Н.** Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активизирующими добавками для изделий конструкционного назначения : автореф. ... докт. техн. наук : 17.05.2018 / Перевислов Сергей Николаевич ; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет). — СПб., 2018. — 203 с.
8. **Перевислов, С. Н.** Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активизирующими добавками / С. Н. Перевислов // Стекло и керамика. — 2013. — № 7. — С. 34–38.

9. **Кириллов, А. В.** Влияние примеси железа на микроструктуру и свойства конструкционной керамики на основе нитрида кремния / А. В. Кириллов, Е. А. Богачев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2021. — № 1/2. — С. 21–27.

10. **Кипарисов, С. С.** Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. — М. : Металлургия, 1980. — 496 с.

11. **Борило, Л. П.** Синтез и физико-химические закономерности формирования золь-гель методом тонкопленочных и дисперсных наноматериалов оксидных систем элементов III – V групп : автореф. ... докт. хим. наук : 19.12.2003 / Борило Людмила Павловна ; Томский государственный университет. — Томск, 2003. — 29 с.

12. **Zabelina, A. A.** SiC composites containing carbon nanotubes and oxide additives based on organoelementoxanes. Preparation by spark plasma sintering / A. A. Zabelina, G. I. Shcherbakova, P. P. Faikov, E. V. Zharikov // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 3. — P. 2786–2791.

13. **Щербакова, Г. И.** Особенности молекулярной структуры органохромоксантирийоксаналюмоксановых олигомеров / Г. И. Щербакова, М. К. Шаухин, А. Д. Кирилин, П. А. Стороженко // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2021. — № 7. — С. 1275–1280.

14. **Варфоломеев, М. С.** Высокотермостойкая керамика на основе связующих алюмоиттриевого состава / М. С. Варфоломеев, В. С. Моисеев, Г. И. Щербакова, Н. С. Кривцова, Г. Ю. Юрков // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51, № 7. — С. 789–794.

15. **Макаров, Ю. И.** Аппараты для смешения сыпучих материалов / Ю. И. Макаров. — М. : Машиностроение, 1973. — 216 с.

16. **Ивичева, С. Н.** Синтез оксонитридоалюмосиликатов (SiAlON) золь-гель методом / С. Н. Ивичева, Н. А. Овсянников, А. С. Лысенков, А. А. Климанин, Ю. Ф. Каргин // Журнал неорганической химии. — 2020. — Т. 65, № 12. — С. 1614–1625. ■

Получено 29.03.22

© А. В. Кириллов, Е. А. Богачев, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная выставка ММММ 2022 минерального сырья, металлов, металлургии, металлообработки в Дели, Индия



13th International Exhibition and Conference on Minerals, Metals, Metallurgy & Materials

25–27 августа 2022 г.

Нью-Дели, Индия

<http://mmmm-expo.com/en-GB>