

Д. ф.-м. н. Л. Н. Рабинский, к. т. н. А. В. Рипецкий, В. А. Погодин,
С. А. Ситников, к. ф.-м. н. Ю. О. Соляев (✉)

ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет)», Москва, Россия

УДК 666.3-127:546'28'171].001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ

Представлены результаты исследований микроструктуры, состава и механических свойств керамики на основе нитрида кремния, полученной с применением технологий трехмерной печати и реакционного спекания. Для получения заготовок изделий из порошка кремния применена разработанная экспериментальная установка трехмерной печати, работающая по технологии инжекции связующего. Синтезированные образцы характеризуются высокой пористостью и состоят преимущественно из волокон α - Si_3N_4 .

Ключевые слова: керамика на основе нитрида кремния, трехмерная печать, инжекция связующего, реакционное спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе нитрида кремния обладает превосходными механическими, теплофизическими и диэлектрическими свойствами. Изделия на основе нитрида кремния широко применяются в различных областях техники [1, 2], в частности в элементах конструкций реактивных двигателей, в топливных системах, в элементах тормозных систем. Пористая керамика на основе нитрида кремния используется в системах охлаждения, в фильтрационных элементах и в качестве огнеупорных материалов. За последние 20 лет было предложено несколько вариантов аддитивных технологических процессов для получения изделий и заготовок изделий из нитрида кремния, обладающих сложной геометрией и различной пористостью [3–11].

В работе [3] был предложен процесс получения изделий из нитрида кремния методом ламинирования (laminated object manufacturing — LOM). В рабочей камере выкладывали слои тонкой полимерной пленки, содержащей частицы α -нитрида кремния. Слои пленки припекались друг к другу проходами нагретого валика и обрезались лазером для получения изделия заданной формы. В процессе дальнейшего синтеза в материале образовывалось до 90 % β -нитрида кремния и пористость составляла до 6 %. В работе [4] применяли технологию литья суспензии в оснастку, изготовленную методом послойного моделирования (MoldSDM), для

получения микроразмерных форсунок из нитрида кремния, в работе [5] — технологию последовательного направления (Fused Deposition Modelling — FDM). Заготовки изделий были получены путем последовательного расплавления и укладки нити из термопластичного полимера с объемным содержанием наполнителя — порошка нитрида кремния 55 %. Технология требует тщательного контроля дисперсности порошка в составе нити: размер агломератов не должен превышать диаметра фильеры (250 мкм). Для получения изотропного материала применяли различные схемы выкладки нити. Получение керамики из нитрида кремния методом струйной печати с использованием модификации принтера «HP DeskJet 930c» было предложено в работах [6, 7]. Печать проводили суспензиями с содержанием твердых частиц нитрида кремния 30,5 об. % со средним размером 0,7 мкм и с небольшими добавками частиц иттрий-алюминиевого граната и нитрида бора. В составе готовых образцов после спекания присутствовал β -нитрид кремния, оксинитрид кремния, чистый кремний и силикат иттрия.

Технологии трехмерной печати высокопористой нитридкремниевой керамики с содержанием пор более 70 % были представлены в работах [8–10]. Использовали порошок с содержанием α - Si_3N_4 более 90 мас. %. Изделия получали методом трехмерной печати на стандартном 3D-принтере с использованием растворителей на водной основе. Было установлено, что время спекания значительно влияет на состав и свойства получаемого материала в первую очередь за счет происходящего фазового перехода α - β -нитрид кремния [8]. В работе [9] получаемый материал



Ю. О. Соляев
E-mail: yurysolyaev@yandex.ru

сравнивали с аналогами, синтезированными с применением традиционных технологий. Было установлено, что материал, полученный методом трехмерной печати, обладает наиболее высокой пористостью, но при этом его механические свойства достаточно низки. Отмечалась возможность получения хороших диэлектрических свойств и коэффициента поглощения микроволнового излучения в материале с наполнителем из наночастиц карбида кремния [10]. В работе [11] были получены малоразмерные изделия сложной формы методом LOM. Слои, из которых выкладывались детали, были предварительно изготовлены из суспензий, содержащих 50 об. % порошка нитрида кремния с размером частиц 130 нм. Из этих слоев изделия были выложены послойно под давлением 50 МПа, а затем спечены при 1800 °С. Пористость получаемого материала составила 50 %.

Одним из недостатков существующих технологий послойного синтеза изделий из нитрида кремния можно считать сложность подготовки дисперсии порошка при струйной прямой печати или пленки, содержащей частицы нитрида кремния, при использовании технологии LOM. Одной из технологий, лишенных данных технологических переходов, является послойный синтез методом инъекции связующего (Binder Jetting). Эта технология широко применяется для трехмерной печати изделий из гипса, строительного песка и даже биоматериалов. Технология FDM, также лишенная данных технологических переходов, требует решения проблемы удаления в выращенном изделии термопластичного вещества (полимера или парафина) технологической связки. Это трудоемкий процесс. Кроме того, он неэкологичен и часто приводит к браку геометрически сложных изделий.

В настоящей работе предлагается методика получения заготовок из порошка кремния с использованием технологии инъекции связующего, из которых затем методом реакционного спекания получают нитридкремниевую керамику. Общее описание и принципы технологии реакционного спекания представлены, например, в публикации [12]. Для реализации процесса трехмерной печати используется разработанная система трехмерной печати со специальным управляющим программным обеспечением. Проведены исследование и сопоставление двух вариантов связующих и методов подготовки порошка кремния для получения заготовок изделий. У первых полученных образцов керамики, обладающих высокой пористостью, исследованы состав и микроструктура.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Подготовка порошка

Во время проведения экспериментов покупной порошок технического кремния KP00 по ТУ

1711-5072130-01-2012 (фракция 10–100 мкм) помоли в вибромельнице СВМ-2. Длительность помола варьировалась в диапазоне 9–36 ч, мелющие тела — шары из нитрида кремния, диаметр шаров 16 мм. Рассмотрены два варианта подготовки порошка кремния. В первом варианте помол производили в присутствии гидрофильного поверхностно-активного вещества (ПАВ) — сульфанола 0,6 мас. %. Во втором варианте производили сухой помол в отсутствие ПАВ. Средний диаметр частиц порошка составлял 0,1–0,2 мкм. Этот размер частиц обеспечивает протекание процесса реакционного спекания в диапазоне 1170–1500 °С. Критерием отбора необходимой тонины помола порошка также служило минимальное количество выбранного связующего, необходимого для надежного формообразования изделий из керамики по выбранной технологии. Использование большого количества связующего для ультрамелкодисперсного порошка ведет к снижению точности и скорости послойного моделирования, а также к удлинению процесса сушки изделий и увеличению брака при сушке.

Порошок крупного помола требует меньшего количества связующего, но не позволяет проводить полноценное реакционное спекание. Поэтому в процессе исследований был разработан компромиссный вариант подготовки порошков кремния для послойного моделирования, позволяющий решить две указанные взаимоисключающие проблемы. Получаемые порошки кремния подвергали влажному микрогранулированию клеевым составом через сито с отверстиями 0,16 мм (сито № 016 по ГОСТ 214). В первом случае в качестве клеевого состава использовали модифицированный крахмал (связующее 1), а во втором — эпоксидно-диановую неотвержденную смолу ЭД 20 (связующее 2). Средний размер гранул не превышал 160 мкм. Размер частиц до микрогрануляции контролировали совмещенным электроакустическим анализатором размеров частиц «Dispersion Technology DT 1201». Размер гранул определяли с использованием оптического микроскопа «Olympus-JX51».

Трехмерная печать заготовок по технологии инъекции связующего

Процедура инъекции связующего основана на послойной выкладке слоев и пропитке связующим порошка кремния в области поперечного сечения создаваемого изделия. Для реализации этого процесса была разработана специальная установка (рис. 1) с автоматически перемещаемой рабочей платформой и печатающим блоком, который состоит из контроллера «Arduino», платы управления картриджем и чернильного картриджа HP C6602A со встроенной матрицей дюз, обеспечивающей нанесение связующей жидко-

сти для выполнения синтеза тел на основе порошковых материалов. Разрешение картриджа 96 точек/дюйм обеспечивает эффективную печать на нестандартных носителях. Управление картриджем осуществляется средствами контроллера «Arduino» посредством комбинаций управляющих сигналов для матрицы дюз. Для этого была разработана программа на языке программирования С. Передача данных с персонального компьютера на печатный блок осуществлялась через USB-порт. Синхронизация контроллера печатающего блока с перемещениями рабочей платформы обеспечивалась разработанным программным обеспечением.

Подача порошка на рабочую платформу осуществлялась при помощи двух ракелей (wiperblade), направленных навстречу друг другу. При подаче захватывалось на 10 % больше порошка, чтобы гарантированно обеспечить полную и равномерную укладку очередного слоя. Как только нанесен слой порошка, струйные головки печатают сечение детали на гладкой поверхности порошка, склеивая его частицы между собой. Для связующего 1 в картридже использовали модифицированные водно-дисперсные чернила, для связующего 2 в картридж был заправлен 10 %-ный водный раствор отвердителя эпоксидной смолы — полиэтиленполиамина — ПЭПА (по ТУ 2413-357-00203447-99). После этого поршень рабочего стола опускается на толщину слоя вниз, и на рабочую платформу наносится новый слой порошка. Печатный блок печатает следующее сечение на новом слое, склеивая его с предыдущим слоем. Этот процесс повторяется для всех сечений детали. Технология не требует наличия твердых или прикрепляемых поддержек в процессе печати, поэтому весь неиспользованный порошок используется снова.

Сушка и реакционное спекание

Предварительную сушку заготовок изделий проводили в сушильном шкафу при 100 °С в течение 30 мин. Следует отметить, что протекающие механизмы склеивания порошка кремния при применении связующих 1 и 2 принципиально различаются. В первом случае используется однокомпонентный механизм склеивания, во втором случае — двухкомпонентный. Применение связующего 2 позволяет получать заготовки с более высокими механическими свойствами.

Реакционное спекание образцов керамики, проводимое в вакуумной печи, включало следующие основные технологические операции:

- вакуумирование и нагрев образцов до 360 °С со скоростью не выше 65 °С/ч и выдержка в течение 7 ч для дегазации;
- нагрев образцов до температуры не ниже 1170 °С и не выше 1400 °С со скоростью не выше

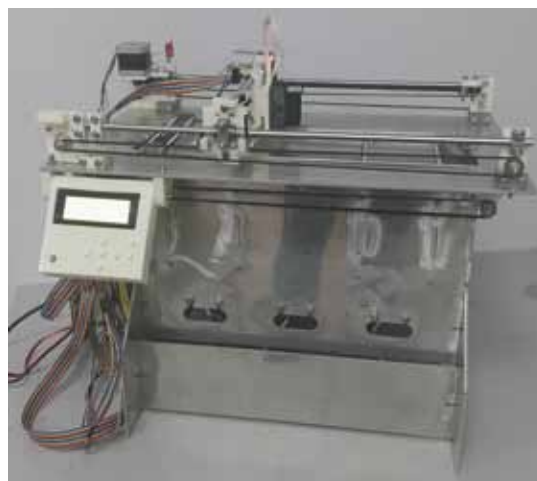


Рис. 1. Экспериментальная установка для трехмерной печати заготовок изделий из порошка кремния по технологии инъекции связующего

65 °С/ч для плавного начала реакции азотирования в теле образцов;

– выдержка и азотирование образцов при температуре не ниже 1170 °С и не выше 1400 °С в течение 10 ч;

– охлаждение образцов вместе с печью не менее 1 ч.

Методика исследования образцов

Плотность материалов измеряли прямым методом. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на приборе ALRX'TRA фирмы «Thermo-Fisher Scientific», Швейцария, с медным анодом (Cu K_α). Режим съемки: 25 мА, 40 кВ (1,0 кВт). Для выполнения РФА использовали программу Crystallographica Search-Match Version 3 и базу данных эталонных рентгенограмм ICDDPDF-2 (2010 г.). Микроструктуру сколов образцов исследовали с использованием двухлучевого растрового электронного микроскопа «Versa 3D LoVac»; при этом на поверхность образцов наносилось покрытие из золота. Кроме того, с использованием этого микроскопа проводили микрорентгеноспектральный анализ состава поверхности образцов. Предел прочности при изгибе образцов определяли при комнатной температуре на универсальной испытательной машине «Instron» серии 5960 с программным обеспечением Bluehill 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 показаны напечатанные заготовки из порошка кремния и синтезированный образец керамики для испытаний на изгиб. На рис. 2, а показан вид заготовок непосредственно после трехмерной печати — они окружены порошком кремния, который не пропитан связующим и может быть использован повторно.

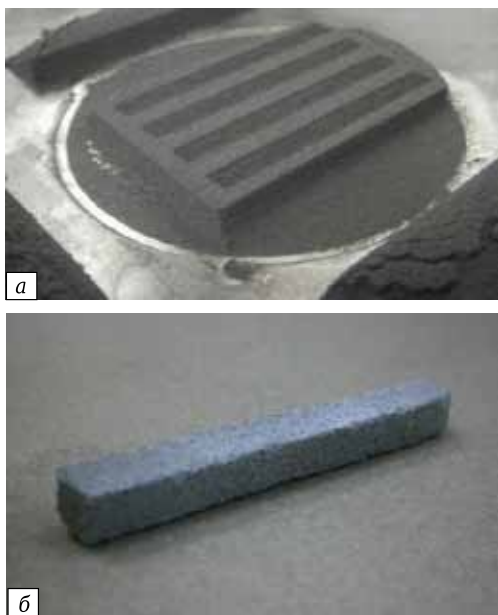


Рис. 2. Напечатанные заготовки из порошка кремния (а) и образец нитрида кремния после реакционного спекания (б)

Исследовали микроструктуру, состав и механические свойства синтезированных образцов керамики. По данным РФА образцов на связующих обоих типов, подвергнутых реакционному спеканию, материал состоит из α -нитрида кремния с возможным содержанием оксинитрида и карбида кремния (до 10 %). Полученная рентгенограмма и ее сопоставление с рентгенограммой эталона α -нитрида кремния показана на рис. 3. В результате микрорентгеноспектрального анализа поверхности сколов образцов керамики определен элементный состав, который представлен в таблице. Установлено, что при использовании связующего 2 в составе керамики наблюдается большее содержание углерода, что может быть обусловлено неполным выгоранием связующего; одновременно выявлено меньшее содержание кремния. На основе полученных результатов можно заключить, что в керамике наряду с нитридом и оксинитридом кремния

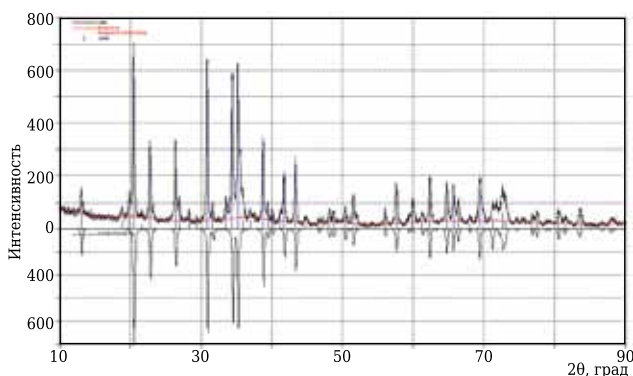


Рис. 3. Рентгенограммы образцов нитридкремниевой керамики (вверху) и эталона α -нитрида кремния (внизу)

Массовое содержание химических элементов в сколах образцов керамики

Элемент	Образец со связующим 1	Образец со связующим 2
Si	58,6	44,0
N	26,4	32,9
C	7,4	11,3
O	7,6	11,8

присутствует карбид кремния, а также меньше содержится остаточного кремния, не вступившего в реакции.

Результаты исследования микроструктуры полученных образцов показаны на рис. 4. Образ-

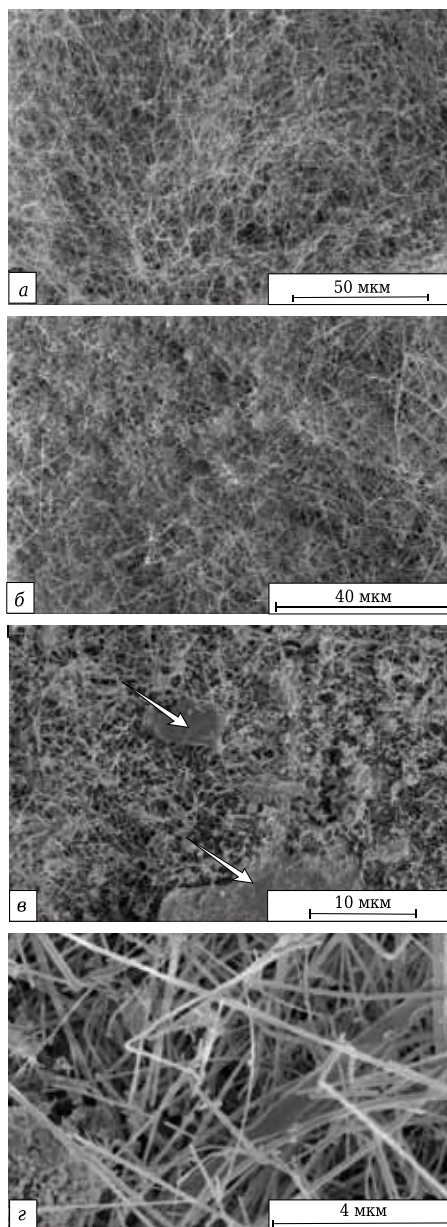


Рис. 4. Микроструктура пористой Si_3N_4 -керамики, полученной по технологии инъекции связующего: а — образец со связующим 1; б — образец со связующим 2; в — крупные включения нитрида кремния (показаны стрелками) в структуре на основе связующего 1; з — волокна α - Si_3N_4 в структуре на основе связующего 2

цы обладают волокнистой структурой с включениями частиц размерами 1–40 мкм. Использование в образцах связующего 2 позволяет получить более плотную структуру, состоящую из более коротких волокон, чем у образцов на связующем 1. Пористость образцов на связующих 1 и 2 составила порядка 60 и 30 % соответственно. В результате механических испытаний более плотных образцов на основе связующего 2 установлено, что их предел прочности при изгибе составляет 5,2 МПа, предельные деформации до разрушения 0,24 %, модуль упругости 2,6 ГПа (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан процесс получения образцов нитрида кремния с использованием технологии инъекции связующего и реакционного спекания. Разработаны экспериментальная установка и система управления процессом трехмерной печати. Предложена методика подготовки порошка кремния. Использованы два типа связующих на основе полисахарида модифицированного крахмала и на основе эпоксидной смолы, для которых определены оптимальные параметры подготовки порошка кремния. В результате реакционного спекания полученных заготовок изготовлены образцы пористого нитрида кремния; исследованы их состав, микроструктура и механические свойства. Установлено, что материал преимущественно состоит из волокон α -нитрида кремния с включениями частиц размерами 1–40 мкм. Кроме того, в материале присутствуют оксинитрид кремния и углерод

Библиографический список

1. Андреевский, П. А. Нитридкремний и материалы на его основе / П. А. Андреевский, И. И. Спивак. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с.
2. Krstic, Z. Silicon nitride: the engineering material of the future / Z. Krstic, V. D. Krstic // J. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 47. — P. 535–552.
3. Rodrigues, S. J. Solid freeform fabrication of functional silicon nitride ceramics by laminated object manufacturing. Proceedings of the SFF Symposium / S. J. Rodrigues, R. P. Chartoff, D. A. Klosterman [et al.]. — Texas, 2000. — P. 1–8.
4. Liu, H.-C. RP of SiN burner arrays via assembly mould SDM / H.-C. Liu, S. Lee, S. Kang [et al.] // Rapid Prototyping Journal. — 2004. — Vol. 10, № 4. — P. 239–246.
5. Iyer, S. Microstructural characterization and mechanical properties of Si_3N_4 formed by fused deposition of ceramics / S. Iyer, J. McIntosh, A. Bandyopadhyay [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2008. — Vol. 5, № 2. — P. 127–137.
6. Cappi, B. Direct inkjet printing of Si_3N_4 : characterization of ink, green bodies and microstructure / B. Cappi, E. Özkol, J. Ebert, R. Telle // J. Europ. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 13. — P. 2625–2628.
7. Cappi, B. Rheological properties of aqueous Si_3N_4 and MoSi_2 suspensions tailor-made for direct inkjet printing / B. Cappi, J. Ebert, R. Telle // J. Amer. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 1. — P. 111–116.

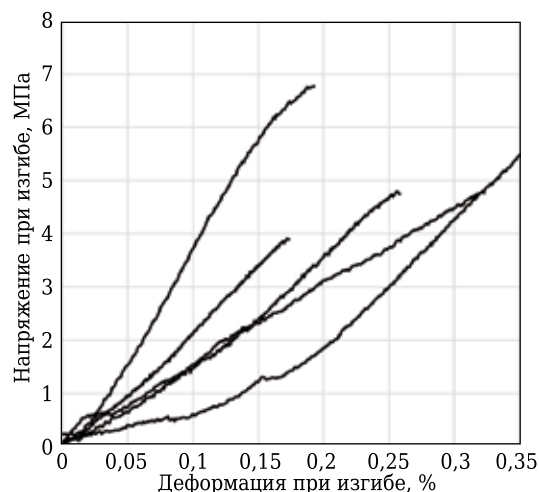


Рис. 5. Диаграммы напряжение – деформация, полученные при испытаниях на изгиб однотипных образцов керамики, изготовленных с использованием связующего 2 на основе эпоксидной смолы

в виде карбида кремния в количестве не более 20 об. %. Более плотные и прочные образцы получены на основе заготовок, изготовленных методом трехмерной печати, с применением связующего на основе эпоксидной смолы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», Соглашение № 14.577.21.0171 (уникальный идентификатор RFMEFI57715X0171).

8. Li, X. Effect of chemical vapor infiltration of Si_3N_4 on the mechanical and dielectric properties of porous Si_3N_4 ceramic fabricated by a technique combining 3-D printing and pressureless sintering / X. Li, L. Zhang, X. Yin // Scripta Materialia. — 2012a. — Vol. 67, № 4. — P. 380–383.
9. Li, X. Microstructure and mechanical properties of three porous Si_3N_4 ceramics fabricated by different techniques / X. Li, L. Zhang, X. Yin // Materials Science and Engineering: A. — 2012b. — Vol. 549. — P. 43–49.
10. Duan, W. Absorption properties of twinned SiC nanowires reinforced Si_3N_4 composites fabricated by 3D-printing / W. Duan, X. Yin, F. Cao [et al.] // Materials Letters. — 2015. — Vol. 159. — P. 257–260.
11. Liu, S. Feasibility of preparing of silicon nitride ceramics components by aqueous tape casting in combination with laminated object manufacturing / S. Liu, F. Ye, L. Liu, Q. Liu // Materials & Design. — 2015. — Vol. 66. — P. 331–335.
12. Gibson, I. Additive manufacturing technologies. 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing / I. Gibson, D. W. Rosen, B. Stucker. — Springer, 2013. — 499 p. ■

Получено 18.08.16

© Л. Н. Рабинский, А. В. Рупецкий, В. А. Погодин,
С. А. Ситников, Ю. О. Соляев, 2016 г.