

УДК 541.64

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ SiC И Si₃N₄ И ИХ СПЕКАНИЕ

П. Павлович, П. Стефанович, С. Бошкович, Е. Костич, С. Шикманович
Институт ядерных исследований, п. я. 522, 11001, Белград, Югославия

Представлены экспериментальные результаты плазмохимического процесса синтеза ультрадисперсного порошка SiC вместе с последними результатами усовершенствованного, ранее описанного [1] процесса синтеза порошка Si₃N₄. Обсуждены результаты изучения спекания полученных плазмохимических (ПХ) порошков. Показано, что SiC- и Si₃N₄-керамику высокого качества можно получить на базе композитных SiC и Si₃N₄ порошков, представляющих собой смесь ультрадисперсных ПХ-порошков с соответствующими грубыми, низкого качества коммерческим SiC- и Si₃N₄-порошками с добавкой 10 % (Y₂O₃ + Al₂O₃)-порошка.

Среди новых методов синтеза ультрадисперсных порошков Si₃N₄ и SiC выделяются плазмохимические. Недавно такие методы освоены и в Югославии [1, 2]. В плазмохимических процессах реагенты находятся в газовой фазе, что, в зависимости от выбранной схемы плазмоагрегата, термических и газодинамических условий, обеспечивает получение порошков желаемого

размера частиц (0,1—0,01 мкм), гранулометрического состава и фазовой структуры.

Применение активных ультрадисперсных порошков способствует получению керамических изделий с плотностью, близкой к теоретической, улучшенными механическими и другими физико-химическими свойствами. Однако в случае ультрадисперсных Si_3N_4 - и SiC -порошков это не так просто из-за их плохой прессуемости и большой усадки при спекании.

Цель настоящей работы — оптимизация плазмохимического метода синтеза ультрадисперсных порошков Si_3N_4 и SiC , в котором исходным сырьем является Si -порошок металлургического качества, а также нахождение способа получения керамических материалов с хорошими механическими свойствами на основании этих порошков, применяя классическую технологию спекания.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Синтез ультрадисперсных SiC - и Si_3N_4 -порошков проводился в термической электродуговой плазме [1]. Для генерации плазмы использовали плазматрон линейной схемы с водоохлаждаемым торированным вольфрамовым катодом и цилиндрическим медным анодом выходного диаметра 32 мм. Стабилизация электрической дуги осуществлялась вихревой подачей рабочего газа — азота и действием электромагнитного поля. Плазматрон и реактор соединялись кольцеобразной секцией с радиальными отверстиями для пневматической подачи Si -порошка как основного исходного сырья. Цилиндрический реактор (\varnothing 80 мм) был разделен на две части водоохлаждаемой секцией для подачи закалочных газов-реагентов. Порошки—продукты реакции отлагались на внутренних поверхностях второй части цилиндрического реактора (\varnothing 200 мм) и в циклонах. В этой части плазмоагрегата газ охлаждался до $T < 320$ К перед фильтром, оставшаяся доля порошка более тонкой структуры затем выделялась на рукавном фильтре. Для обеспечения равномерной дозировки Si -порошка в Институте была разработана специальная конструкция дозатора. В экспериментах использовался Si -порошок металлургического качества (его состав по декларации, %: $\text{Si} > 98$, $\text{Fe} < 0,7$, $\text{Al} < 0,7$, $\text{Ca} < 0,4$) с удельной поверхностью $1,8$ м²/г и средним размером частиц $d_{\text{cp}} = 13,6$ мкм. В порошке было 30 % (по массе) частиц с диаметром ниже 7,1 мкм и 70 % — с диаметром ниже 20,3 мкм. В качестве плазмы использовался газ N_2 , а в качестве реагента — газ C_3H_8 — C_4H_{10} для синтеза SiC ; NH_3 — для синтеза Si_3N_4 -порошка. В табл. 1 показаны значения оптимизированных основных параметров работы экспериментальной установки во время синтеза SiC - и Si_3N_4 -порошков.

Электрическая мощность $P_{\text{эл}}$, ток I , температура плазмы на входе $T_{\text{пл}}$, массовые расходы плазма газа m_{N_2} , порошка кремния m_{Si} , расход азота, идущего на подачу Si -порошка, в этих двух случаях были одинаковые. Расходы газов реагентов $m_{\text{C}_3\text{H}_8}$ и m_{NH_3} значительно отличались.

Таблица 1
Основные параметры работы плазмоагрегата (продукт SiC (Si_3N_4))

$P_{\text{эл}}$, кВт	I , А	m_{N_2} , г/с	$T_{\text{пл}}$, К	m_{Si} , г/с	m_{N_2} , г/с	$m_{\text{C}_3\text{H}_8}$, г/с	m_{NH_3} , г/с
75—90	250—290	3,5—4,0	~6000	0,15	0,16	0,2	(1—2)

Для успешной экспериментальной реализации каждого из процессов и оптимального конструирования плазменного реактора предварительно проводились расчеты термодинамического равновесного состава [3, 4] и полной энтальпии систем Si — N, Si — H — N и Si — C — H — N, а также численный расчет тепло- и массопереноса и переноса количества движения в двухфазном потоке (Si-частицы, N₂-плазма) в реакторе [5] с анализом влияния отдельных параметров плазмы на входе в реактор, параметров подачи Si-порошка и геометрии реактора на эффективность процесса испарения частиц.

Содержание α - и β -Si₃N₄, т. е. β - и α -SiC, как и содержание Si, определялось полуколичественно-рентгеновским методом (XRD) по отношению к степени кристаллизации синтезованных Si₃N₄ и SiC плазма порошков. Структура SiC- и Si₃N₄-порошков изучалась также и применением электронной микроскопии — ТЭМ и СЭМ. Удельная поверхность порошков определялась методом BET (Brunauer, Emmett & Teller method).

При изучении процесса спекания плазма порошки гомогенизировались с 10 мас. % предварительно приготовленной смеси 60 % Al₂O₃ + 40 % Y₂O₃ для SiC и 10 % смеси, соответствующей соединению 3Y₂O₃ · 5Al₂O₃ — для Si₃N₄-порошков. Гомогенизацию порошков с добавками проводили в вибромельнице в изопропиловом спирте.

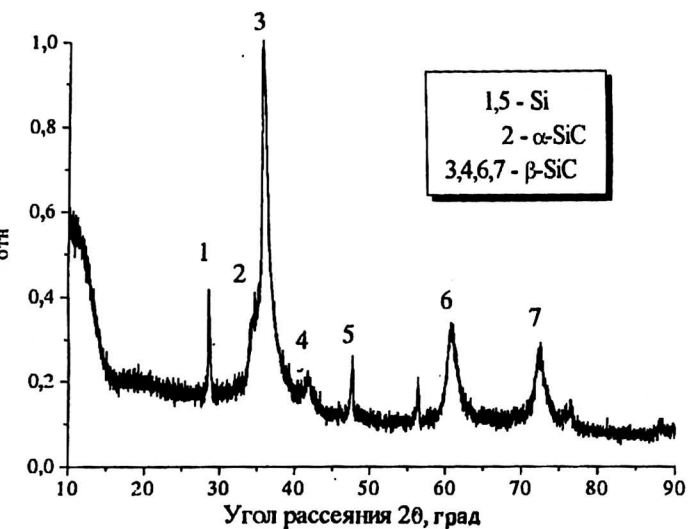
Образцы порошков предварительно прессовались гидравлически в стальных пресс-формах, а затем изостатически при давлении 160 МПа. Спекание образцов Si₃N₄-керамики проводилось в атмосфере N₂ при температуре 1780 °С, а SiC-керамики — в атмосфере Ar при температуре 1850—1950 °С при продолжительности от 10 мин до нескольких часов. Кроме наблюдения за изменением плотности образцов при спекании, измерялась твердость по методу индентирования шлифованных образцов керамики пирамидой Виккерса ($p = 100$ Н, $\tau = 10$ с) и определялся критический коэффициент интенсивности напряжения (трещиностойкость) — K по длине трещин, возникающих вблизи углов отпечатка пирамиды Виккерса.

В целях получения SiC- и Si₃N₄-керамики с плотностью, близкой теоретической, и с хорошими механическими свойствами специально было изучено спекание смесей SiC-плазма порошка тонкой структуры и SiC (H. C. Starck B-10)-коммерческого порошка и спекание смесей Si₃N₄ плазма порошка тонкой структуры и Si₃N₄ (UBE-EO3) коммерческого порошка более грубой структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

При данных экспериментальных условиях была синтезирована серия образцов (по 100—200 г) SiC- и Si₃N₄-порошков. Образцы SiC-порошка были зелено-серого, а Si₃N₄-порошка светло-серого цвета. Анализ дифракционной картины рентгеновского излучения-XRD для образцов SiC-порошка (рис. 1) показывает, что порошок кристаллический и в основном состоит из β -SiC-фазы (> 90 %) и с небольшим присутствием α -SiC-фазы и с 1 % свободного Si, свободного C не обнаружено.

Анализ рентгенограмм образцов Si₃N₄-порошков (рис. 2) показывает, что 50—65 % состоит из аморфной структуры, 15—30 % — α -Si₃N₄, 5—10 % — β -Si₃N₄ и 1—5 % — свободного Si. ТЭМ микроснимки образцов SiC- и Si₃N₄-порошков, которые использовались в изучении их спекания,



с. 1. Рентгенограмма образца SiC плазма порошка

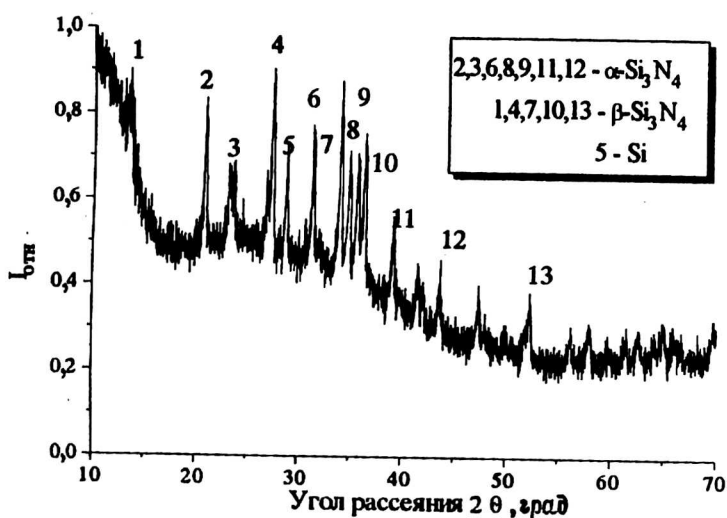


Рис. 2. Рентгенограмма образца Si₃N₄ плазма порошка

показаны на рис. 3, а, б. Удельная поверхность для порошков Si_3N_4 составила 40—100 $\text{м}^2/\text{г}$ и 40—60 $\text{м}^2/\text{г}$ — для SiC-порошков.

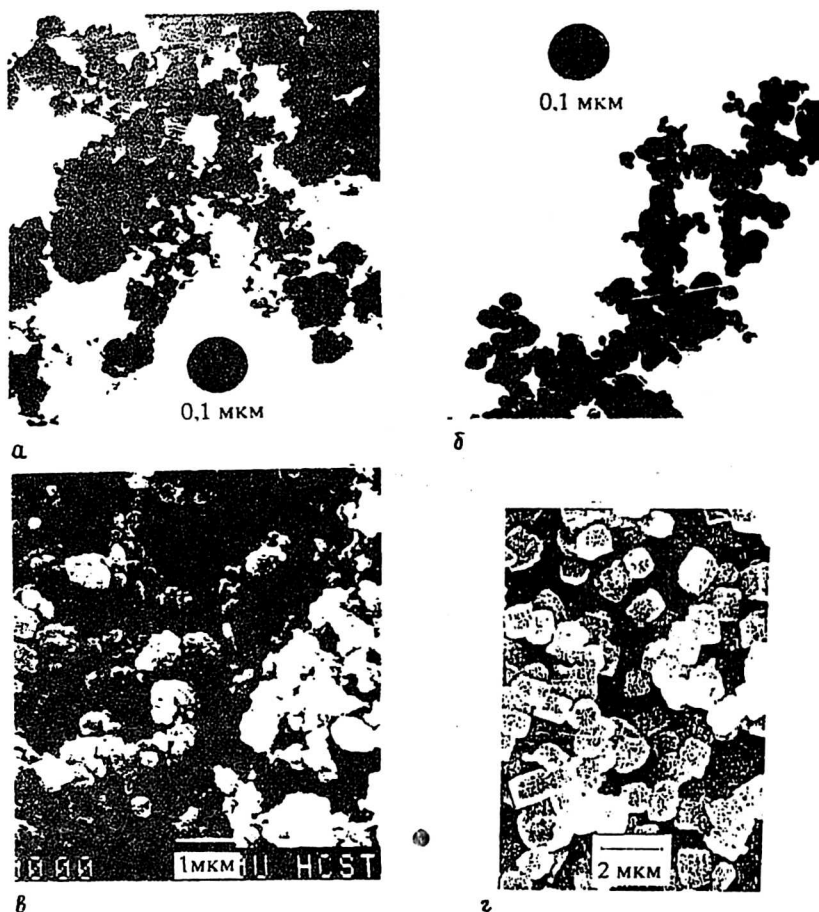


Рис. 3. ТЭМ — картина частиц плазма порошка:

а — SiC; б — Si_3N_4 ; СЭМ — картина частиц порошка: в — HCS T B-10, SiC; г — UBE-EO3 Si_3N_4

Видно, что частицы плазма порошка Si_3N_4 в основном округленной формы и агломерированные. Частицы SiC-порошка тоже агломерированные, но заметна их кристаллически кубическая структура.

В литературе показано, что для неоксидных плазма порошков при нанометровых размерах частиц уплотнение при спекании не может успешно проводиться без активирующих добавок [6, 7]. Наши результаты показывают, что даже в присутствии 10 % добавок полная (теоретическая) плотность (ТП) образцов не могла быть осуществлена с применением классической технологии спекания. Хотя дальнейшее увеличение количества добавок не считается целесообразным, следует отметить, что при 17 % добавок была достигнута полная плотность Si_3N_4 -образцов керамики. Основная причина недостаточного уплотнения этих очень активных порошков — низкая прессуемость частиц тонкой структуры. Плотность до спекания образцов Si_3N_4 и SiC плазма порошков не превышала 40 % ТП при данных условиях [8]. Данные о плотности по спеканию (не превышающие 87 % ТП) для плазма SiC-порошка в зависимости от температуры и продолжительности спекания приведены в табл. 2. Известно, что при таких условиях с коммерческим SiC-порошком достигается полная плотность. Однако высокая плот-

ность керамики из плазма порошков с добавками была достигнута с применением техники горячего изостатического прессования или инъекционного прессования и спекания для образцов более сложной формы.

Т а б л и ц а 2

Плотность спеченной SiC-керамики

Т, °С	1850		1900		1950
τ, мин	60	120	10	30	10
ρ _{сп} , г/см ³	2,76	2,77	2,67	2,91	2,91 (3,02*)

* С 15 % добавки.

Несмотря на то, что существуют и другие пути увеличения прессуемости плазма порошков, в работе использовано смешивание ультрадисперсных плазма порошков с коммерческими порошками с более крупными частицами. В случае Si₃N₄-порошка использовался порошок UBE-EO3, который при спекании с добавками не дает плотности большого значения ρ = 3,13 г/см³. SiC-плазма порошок смешивался с β-SiC, Н. С. Starck В-10 (HCST В-10) порошком, который сам является очень активным и в присутствии тех же добавок при смешении дает высокие значения плотности. СЭМ микроснимки HCST В-10- и UBE-EO3-порошков показаны на рис. 3, в, г. Заметно, что частицы UBE-EO3-порошка неагломерированные, кристаллические и однородные. На рис. 4 и 5 представлена зависимость плотности прессовок и спеченной Si₃N₄- и SiC-керамики от содержания плазма порошков в смеси с коммерческими для различных условий спекания. Рост содержания плазма SiC-порошка вызывает снижение плотности прессовок сильно прессуемого и спекаемого порошка HCST В-10.

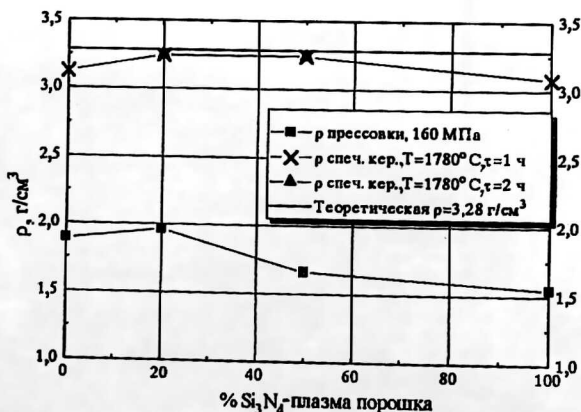


Рис. 4. Плотность прессовок и спеченной керамики Si₃N₄ в зависимости от содержания плазма порошка в смеси для различных условий спекания

Результаты полученной плотности по спеканию образцов смеси Si₃N₄-порошков (см. рис. 4) показывают, что у образцов с самой большой плотностью прессовок (20 % плазма Si₃N₄ + 80 % EO3), т. е. при самой

лучшей упаковке мелких и крупных частиц, достигается и самый высокий уровень уплотнения при спекании образцов. В случае смеси SiC-порошков похожий эффект был установлен в образцах с 10 % плазма SiC-порошка, которые дают самые хорошие результаты при спекании. Твердость по Виккерсу полученных образцов SiC- и Si₃N₄-керамики показана на рис. 6 и 7. В случае SiC-керамики самые высокие значения твердости были получены для образцов с самой большой плотностью по спеканию (смесь с 10 % плазма SiC-порошка). Такие же результаты получены и для Si₃N₄-керамики в случае смеси с 20 % плазма Si₃N₄-порошка. На рис. 7 видно также увеличение твердости HV спеченной керамики с 13 000 МПа до 14 000 МПа с увеличением времени спекания от $\tau = 1$ ч до $\tau = 3$ ч.

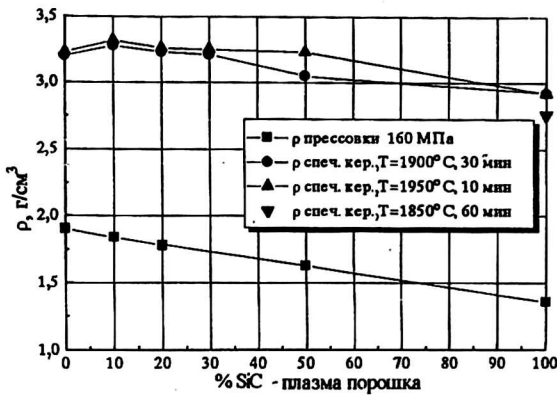


Рис. 5. Плотность прессовок спеченной керамики SiC в зависимости от содержания SiC-порошка в смеси для различных условий спекания

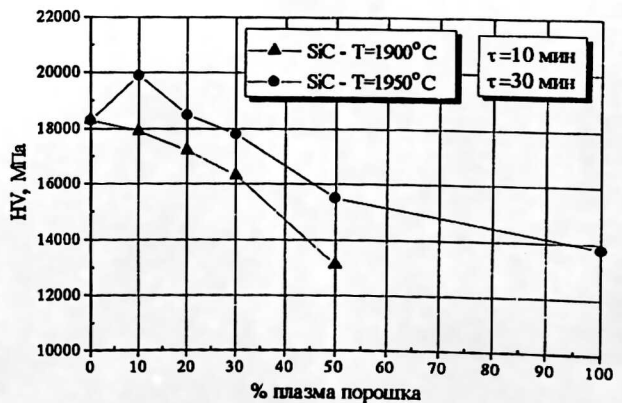


Рис. 6. Твердость по Виккерсу SiC-керамики в зависимости от содержания плазма SiC-порошка в смеси

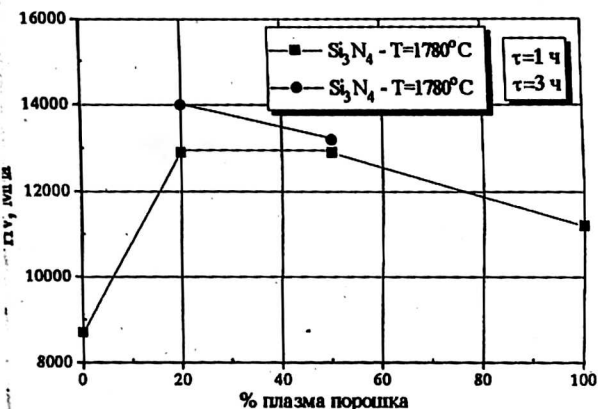


Рис. 7. Твердость по Виккерсу Si₃N₄-керамики в зависимости от содержания плазма Si₃N₄-порошка в смеси

Полученные значения трещиностойкости — К для SiC-образцов (рис. 8) изменяются с изменением содержания плазма SiC-порошка и температуры спекания. Максимальное значение $K = 6,35 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ было получено для смеси с содержанием 10 % плазма порошка при температуре спекания 1900 °С. Разница в значениях трещиностойкости для образцов с самой фльшой плотностью (10 % плазма SiC) связана с различными условиями спекания. При меньших температурах и меньшем времени спекания микро-структура характеризуется наличием зерен округленной формы, в отличие от области высоких температур, где образуются структуры со значительно удлиненными зернами [9]. Состав смеси Si₃N₄-порошка и условия спекания также являются очень важным параметром, влияющим на трещиностойкость Si₃N₄-керамики. Максимальное значение трещиностойкости ($K = 8,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) было получено для образцов с 20 % плазма порошка, спекаемого при 1780 °С в течение 2 ч (рис. 9). Похожие выводы можно сделать и при рассмотрении характеристик микроструктуры. Например, замечается рост зерна при продолжении времени спекания, которое способствует механизму соединения зерен. XRD-анализ абразцов по спеканию указывает на присутствие β-Si₃N₄-линий, т. е. α-SiC-линий.

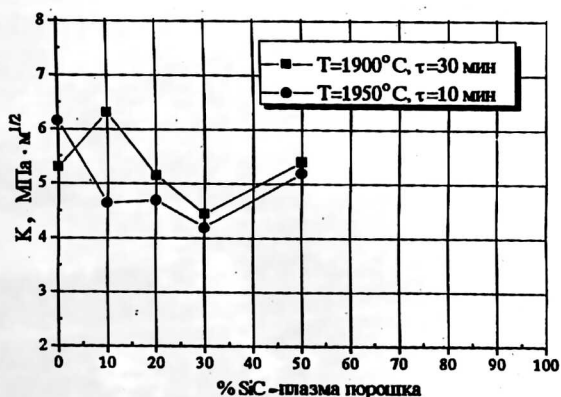


Рис. 8. Трещиностойкость SiC-керамики в зависимости от содержания плазма SiC-порошка в смеси

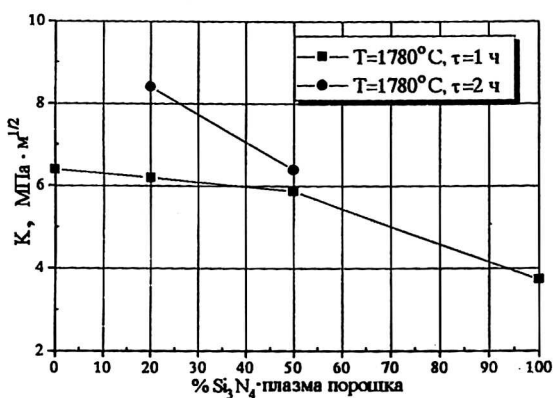


Рис. 9. Трещиностойкость Si_3N_4 -керамики в зависимости от содержания плазма Si_3N_4 -порошка в смеси

Выводы

Ультрадисперсные Si_3N_4 - и SiC-порошки были успешно синтезированы в реакторе с использованием азотной плазмы и электродугового плазмотрона линейной схемы. Исходным сырьем являлся порошок Si (среднего диаметра частиц 13,6 мкм и удельной поверхности $S = 1,8 \text{ м}^2/\text{г}$). В случае использования аммиака для замораживания состава был синтезирован Si_3N_4 -порошок (50–60 % аморфной структуры, 15–30 % α - Si_3N_4 фазы и 5–10 % β - Si_3N_4 фазы с содержанием 1–5 % свободного Si, удельной поверхностью $S = 40$ – $100 \text{ м}^2/\text{г}$) с использованием пропан-бутана, в качестве реакционного газа был синтезирован ультрадисперсный порошок карбида кремния (кристаллической структуры, которая содержит более 90 % β -SiC с небольшой долей α -SiC и 1 % свободного Si, $S = 40$ – $60 \text{ м}^2/\text{г}$).

Смешиванием плазма порошков, которые плохо прессуются с более грубыми коммерческими слабо спекаемыми порошками, можно получить комбинации хорошо спекаемых порошков. В случае Si_3N_4 -порошка — это смесь 20 % плазма + 80 % коммерческого порошка, а в случае SiC-порошка — смесь 10 % плазма + 90 % коммерческого порошка. Керамические образцы, полученные спеканием таких порошков, имели весьма хорошие свойства (для Si_3N_4 : плотность $\rho = 3,22 \text{ г}/\text{см}^3$, твердость по Виккерсу HV = 14 000 МПа, трещиностойкость $K = 8,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$; для SiC: $\rho = 3,31 \text{ г}/\text{см}^3$, HV = 19 900 МПа, $K = 6,35 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

Литература

1. Павлович П., Стефанович П., Костић Е., Бошкович С., Шикманович С. // Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 4. С. 74–82.
2. Stefanović P., Pavlović P., Kostić Ž, Šikmanović S., Cvetinović D. // Novi materijali. 3 (1994) 3–4. NM 10-NM14.
3. Kostić Ž, Pavlović P., Stefanović P. // Colloque de Physique № 5, Supplement au Journal de Physique. 1990. T 51. FASC. 18. P. 11–17.
4. Stefanović P., Kostić Ž, Pavlović P. // Zbornik XII Savetovanja o savremenim neoranskim materijalima. 1992. Sept. S. 197–204.
5. Stefanović P. Lj., Pavlović P. B., Kostić Ž. G., Oka S. N. // Journal of High Temperature Chemical Processes, Supplement au. 1992. V. 1. № 3. P. 359–366.
6. Kijima K., Noguchi H., Konishi M. // J. of Materials science. 1989. V. 24. P. 2929–2933.
7. Futaki S., Kubo N., Shiraishi K. // ISPC-8 Tokyo. 1987. Proceedings. P. 2040–2045.

8. Bošković S. et al // Hemijska industrija. V. 48. № 10. P. 251—255.

9. Bošković S., Kostić E. // Densification Behaviour and Properties of Ultrafine SiC and Si₃N₄, to be printed at The Sixth International Symposium on Sci. and Tech. of Sintering, "Sintering' 95", Haikou, China, October 23—25, 1995.

*Исследования проводились при финансовой поддержке
Министерства науки Республики Сербии.*

Работа доложена на 2-м Международном симпозиуме
по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC-95)

Статья поступила в редакцию 2 июля 1995 г.

PLASMACHEMICAL SYNTHESIS AND DENSIFICATION BEHAVIOUR OF ULTRAFINE SiC AND Si₃N₄ POWDERS

P. Pavlović, P. Stefanović, S. Bošković, E. Kostić, S. Šikmanović
Institute of Nuclear Science, P. O. B. 522, 11001 Belgrade, Yugoslavia

Paper presents experimental results on plasma process for ultrafine SiC powder synthesis and some recent results on advanced plasma process for Si₃N₄ powder synthesis [1]. Results of SiC and Si₃N₄ powders sintering behavior and properties of obtained ceramics are also presented. It is shown that high quality SiC and Si₃N₄ ceramics can be obtained by mixing ultrafine plasma powders with coarse, low grade, commercial SiC and Si₃N₄ powders (respectively), with additions 10 % of (Y₂O₃ + Al₂O₃) powder.