

**Е.Н. Прямилова**

**E.N. Pryamilova**

Пермский национальный исследовательский политехнический университет  
Perm National Research Polytechnic University

## **КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ $\beta$ -СИАЛОНА: СОСТАВ И СВОЙСТВА**

## **COMPOSITIONS FOR $\beta$ -SIALON PRODUCTION: FORMULATION AND PROPERTIES**

Изучено влияние состава композиции для получения  $\beta$ -сиалона как продукта спекания. При спекании в вакуумной печи в атмосфере азота при температуре 1750 °С получены сиалоны различного состава:  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

**Ключевые слова:** композиционные материалы,  $\beta$ -сиалон, обычное спекание, керамика, нитрид кремния.

Influence of the composition for  $\beta$ -sialon production on the sintered product has been studied. During the sintering in the vacuum furnace at 1750 °C at nitrogen atmosphere sialons of different composition were obtained:  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ .

**Keywords:** composite materials,  $\beta$ -sialon, pressureless sintering, ceramics, silicon nitride.

Сиалон – новый и перспективный класс конструкционных материалов для получения изделий, обладающих высокотемпературной прочностью, устойчивостью к окислению, низким коэффициентом теплового расширения и т.д. Для получения сиалона с заданными свойствами и характеристиками необходимо учитывать множество факторов, оказывающих влияние на конечный продукт. Свойства получаемого материала зависят от условий измельчения, методов консолидации, технологических характеристик. Важен каждый этап: от предварительной подготовки порошков: их гранулометрического состава, чистоты, соотношения компонентов в композиции, – до параметров режима спекания: температуры, времени выдержки и т.д. В связи с этим проводятся исследования закономерностей влияния тех или иных факторов на характеристики получаемого материала, его состав и свойства [1].

В данной работе для синтеза сиалона использовали порошки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Метод консолидации – прессование образцов на ручном гидравлическом прессе и спекание при температуре 1750 °С в атмосфере азота.

**Проведение эксперимента.** В экспериментах использовали порошки  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ; этиловый спирт и ацетон – для измельчения порошков; 4%-ный раствор поливинилового спирта – при прессовании образцов.

Проведен гранулометрический анализ порошков на приборах Analyzette 22 NanoTech и CPS Disc Centrifuge. На приборе Sorbi 4.1 определена удельная поверхность (табл. 1).

Таблица 1

Результаты гранулометрического анализа исходных порошков и значения удельной поверхности

№ п/п	Порошок	Analyzette 22, $d_{cp}$ , мкм	CPS Disc Centrifuge, $d_{cp}$ , мкм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,03	1,23	7,72
2	$\text{Si}_3\text{N}_4$	2,04	2,4	1,72
3	$\text{AlN}$	9,6	6,3	1,22
4	$\text{Y}_2\text{O}_3$	12,4	5,7	13,4

Порошки для получения  $\beta$ -сиалона:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}$ , – смешали с добавлением оксида иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  для активации процесса спекания.

Композицию измельчали и смешивали с использованием мельниц различного принципа действия в кюветах из разного материала. При измельчении в титановых кюветах на вибромельнице в течение 3 ч образуется намол титана, около 2 %. При измельчении в твердосплавных кюветах (ВК6) в течение 2 ч на вариопланетарной мельнице «Пульверизетте» намол вольфрама составил около 4 %, кобальта – около 0,3 %.

Композицию также измельчали на планетарной мельнице Sand в течение 70 ч в халцедоновых кюветах с халцедоновыми шарами в ацетоне. Через определенные промежутки времени измеряли размер частиц порошка на лазерном анализаторе частиц Analyzette 22 NanoTech:

Время помола, ч	6	12	20	30	40	50	70
$d_{cp}$ , мкм	1,567	0,96	1,4	1,05	0,968	0,723	0,703

При использовании халцедоновых кювет в течение 6 ч работы намол  $\text{SiO}_2$  составил 0,35 % от массы шаров. Исследован фазовый состав намолы. На дифрактограмме присутствуют дифракционные линии  $\text{SiO}_2$  кварца, а также следы аморфной фазы  $\text{SiO}_2$  (рис. 1). Расчет по программе XRD: Crystallinity показал, что содержание кристаллической фазы составляет 58,8 %.

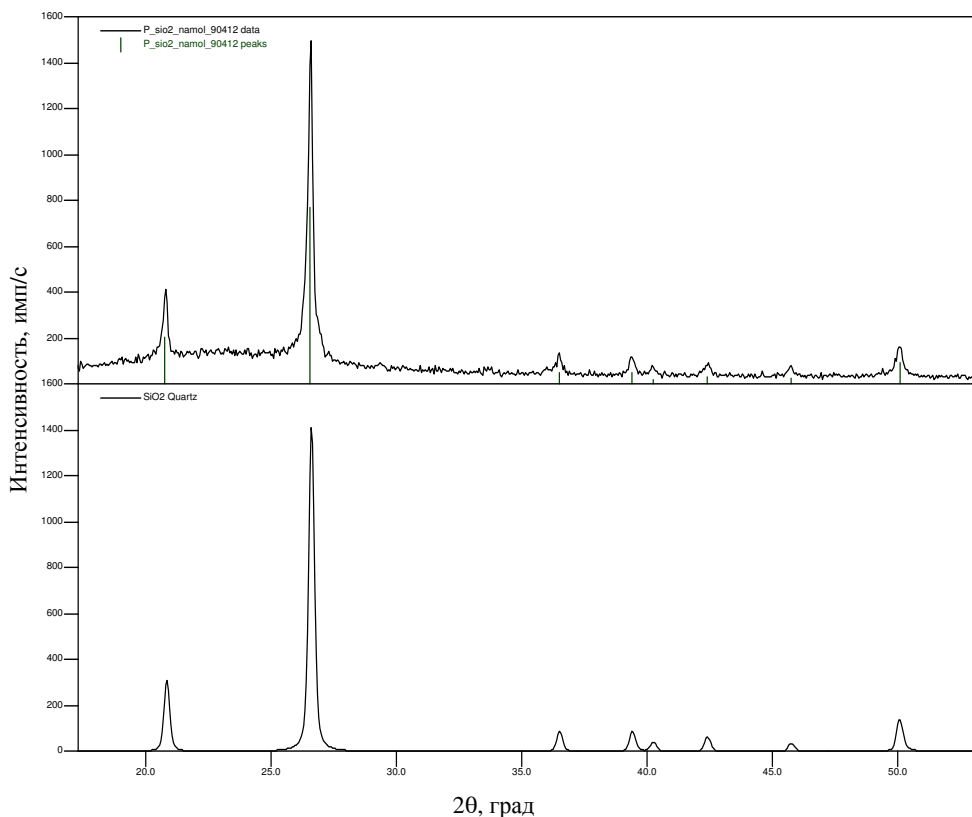


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы порошка намола

Для проведения процесса спекания порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  предварительно измельчили на планетарной мельнице Sand в течение 10 ч в халцедоновых кюветах в этиловом спирте. Проведен гранулометрический анализ порошка до и после помола на лазерном анализаторе частиц Analyzette 22 NanoTech. Размер частиц исходного порошка 2,04 мкм, после измельчения в течение 10 ч – 0,96 мкм.

На основе измельченного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  приготовлено три композиции, включающие в себя следующие компоненты:

1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlN и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .
2. Композиция № 1 с избытком компонентов  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и AlN, позволяющих устранить отрицательное влияние намола  $\text{SiO}_2$ .
3. Композиция № 2 с добавлением 2 %  $\text{SiO}_2$ , полученного золь-гель методом, для активации процесса спекания.

Измельчение и смешивание композиций проводили на планетарной мельнице Sand в халцедоновых кюветах с ацетоном в течение 2 ч. Проведен рентгенофазовый анализ смеси сиалона до и после измельчения. Полу-

ченные спектры практически идентичны. На дифрактограммах композиций присутствуют следующие фазы: основная фаза –  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{SiO}_2$  (рис. 2).

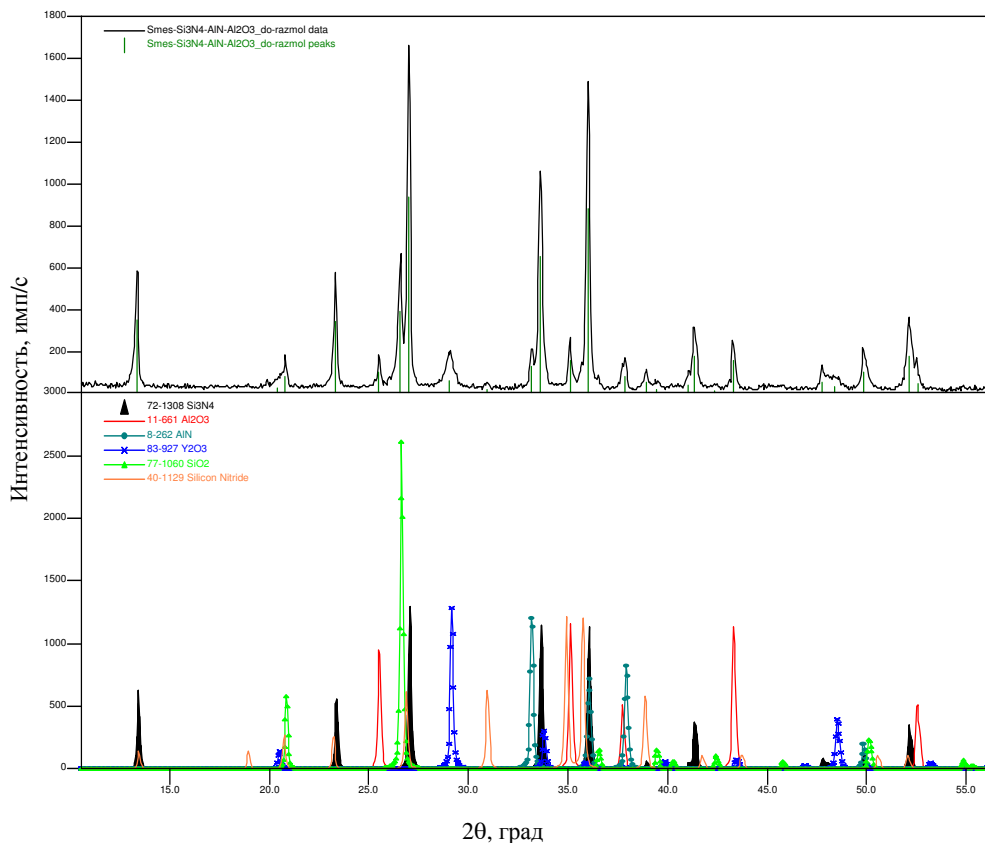


Рис. 2. Дифрактограмма композиции для получения сиалона после измельчения (композиция № 1)

Из полученных композиций были спрессованы таблетки диаметром 1,2 см. Средняя плотность прессовок составила  $1,8 \text{ г/см}^3$ . Спекание прессовок проводили в среде чистого азота при температуре  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$  в засыпке из нитрида кремния [2]. Методом гидростатического взвешивания определена плотность и пористость спеченных образцов [3].

**Обсуждение результатов.** Плотность образцов, приготовленных из композиций № 1 и 2, составила  $3 \text{ г/см}^3$ , пористость 3 %. Образцы, полученные из композиций № 3, обладают плотностью  $2,7 \text{ г/см}^3$ , пористость 9 %.

Рентгенофазовый анализ образцов, спеченных при  $1750 \text{ }^\circ\text{C}$ , показал образование сиалонов различного состава. На дифрактограмме образца № 1 присутствует основная фаза  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$  с преимущественной кристаллогра-

фической ориентировкой по направлению (101) и параметрами гексагональной кристаллической решетки  $a = 7,69\text{\AA}$  и  $c = 2,99\text{\AA}$ ; а также следовое количество  $\text{SiO}_2$  (рис. 3, *a*). На дифрактограммах образцов № 2 и 3 имеются линии

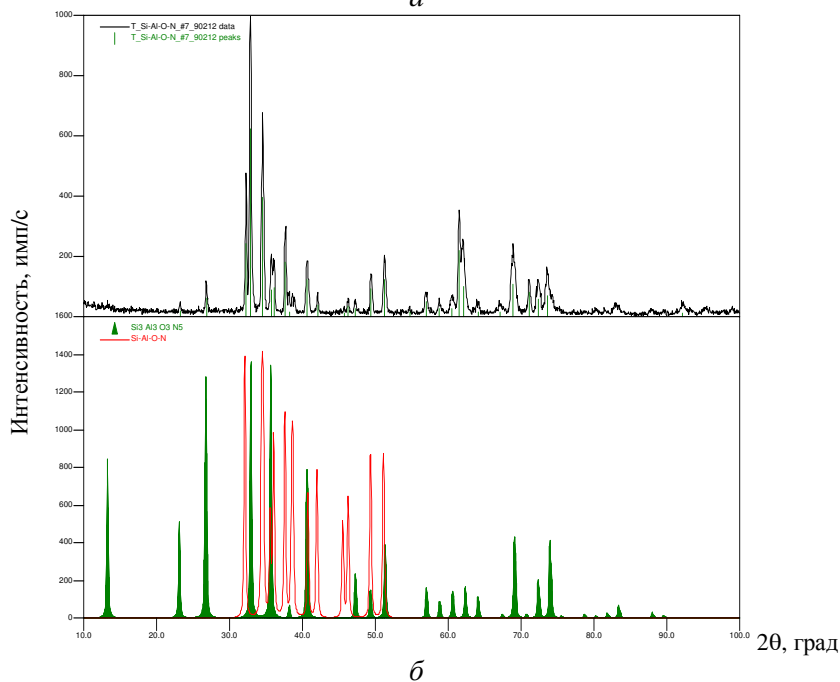
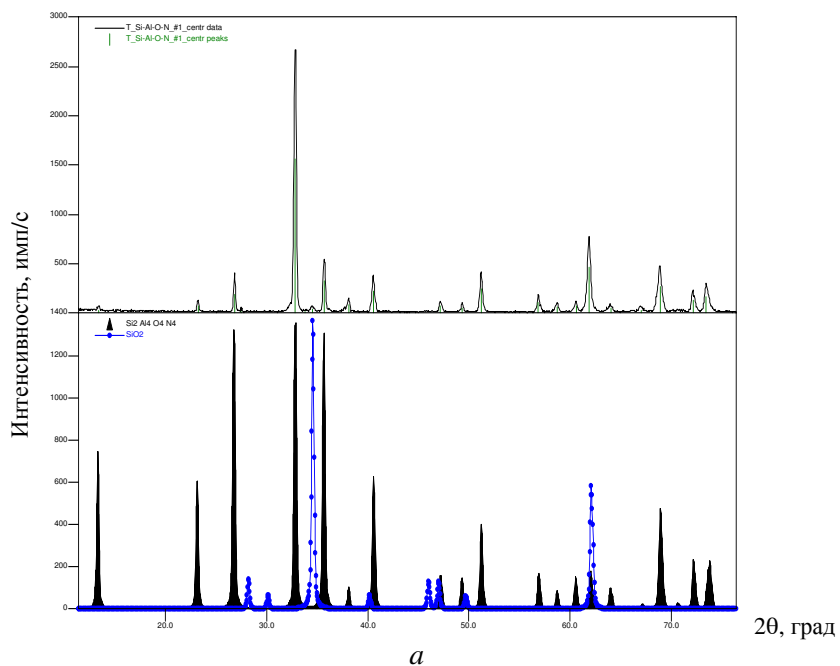


Рис. 3. Дифрактограммы спеченных образцов: *a* – образцы из композиции № 1; *б* – образцы из композиции № 3

высокой интенсивности от двух фаз:  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  с параметрами гексагональной кристаллической решетки  $a = 7,68\text{\AA}$  и  $c = 2,97\text{\AA}$ , а также 15R-SiAlON (политипоид AlN) состава  $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$  [4] с параметрами ромбоэдрической кристаллической решетки  $a = 3,01\text{\AA}$  и  $c = 41,8\text{\AA}$  (рис. 3, б). Линий  $\text{SiO}_2$  не обнаружено. В табл. 2 представлены характеристики образцов после спекания. Относительная погрешность метода РФА составляет 5 %.

Таблица 2

Характеристики образцов сialона после спекания

Номер композиции	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %	Состав образцов
1	3,01	3	$\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ – гексагональная кристаллическая решетка, $a = 7,69\text{\AA}$ и $c = 2,99\text{\AA}$ , следы $\text{SiO}_2$
2	3,0	3	$\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ – гексагональная кристаллическая решетка, $a = 7,68\text{\AA}$ и $c = 2,97\text{\AA}$ ,
3	2,7	9	15R-SiAlON ( $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ ) – ромбоэдрическая кристаллическая решетка, $a = 3,01\text{\AA}$ и $c = 41,8\text{\AA}$ , $\text{SiO}_2$ не обнаружено

Сделаем следующие выводы. Проведено спекание образцов сialона из трех композиций различного состава в вакуумной печи при температуре 1750 °С в атмосфере азота. При этом получены сialоны следующего состава:  $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре XRD-6000 Shimadzu в  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучении. Условия консолидации не позволили получить  $\beta$ -сialон состава  $\text{Si}_5\text{AlON}_7$ .

### Список литературы

1. Журавлева Н.В., Лукин Е.С. Керамика на основе нитрида кремния // Огнеупоры. – 1993. – № 1. – С. 6–11.
2. Benn M., Riley F.L. Observation of the reaction sintering of some  $\beta'$ -sialon compositions // Jour. Mater. Sci. – 1980. – № 15. – P. 529–532.
3. Практикум по технологии керамики и огнеупоров / В.С. Бакунов [и др.]. – М.: Стройиздат, 1972. – 351 с.
4. Features of SiAlON synthesis from kaolin / M. Vlasova, V.B. Vinokurov, O.N. Grigor'ev, A.D. Panasyuk, M. Bega, N.D. Kakazey, J.G.Gonzalez-Rodriguez, G. Dominguez-Patiño, M. Dominguez-Patiño // Mater. Sci. and Engin. – 2004. – A366. – P. 325–331.

Получено 3.09.2012

**Прямилова Екатерина Николаевна** – аспирант, младший научный сотрудник, Научный центр порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (614013, г. Пермь, ул. Профессора Поздеева, 6, e-mail: pryamilova.en@gmail.com).

**Pryamilova Ekaterina Nickolaevna** – Postgraduate Student, Junior researcher, Powder materials scientific center of Perm National Research Polytechnic University (614013, Perm, Professora Pozdeeva st., 6, e-mail: pryamilova.en@gmail.com).