

ÚJ FÁZISOK KIALAKULÁSA GRAFITTAL ADALÉKOLT Si_3N_4 KERÁMIA KOMPOZITOKBAN

Koncsik Zsuzsanna¹, Marosné Berkes Mária², Kuzsella László³

^{1,3}egyetemi tanársegéd, ²egyetemi docens

^{1,2,3}ME, Mechanikai Technológiai Tanszék 3515, Miskolc-Egyetemváros

¹metkzs@uni-miskolc.hu, ²maria.maros@uni-miskolc.hu, ³femkuzsy@uni-miskolc.hu

Összefoglalás

A műszaki kerámiák területén napjainkban a makroméretű anyagok tökéletesítése leghatékonyabban másodlagos fázis adalékolásával, kompozitok készítésével érhető el. Si_3N_4 kerámiák esetében leggyakrabban SiC erősítő fázist alkalmaznak a mechanikai tulajdonságok javítása érdekében, különösen nagy hőmérsékletű tribológiai alkalmazások esetében. Jelen kutatómunka Si_3N_4 kerámia mátrixhoz adalékolt grafit másodlagos fázist tartalmazó kerámia kompozit anyagszerkezeti vizsgálataival foglalkozik. A kutatómunka fő célja a gyártási eljárás során végbemenő kémiai reakciók elemzése, különös tekintettel az in-situ SiC fázis – illetve esetlegesen keletkező új komplex fázisok – képződésére.

Kulcsszavak: Si_3N_4 , kompozit, fáziselemzés, fázisátalakulás, C- adalék, grafit.

Abstract

Nowadays the development of structural ceramics will be carried out using secondary phases, making composites. In case of Si_3N_4 ceramics the most often used secondary phase is the SiC for improving mechanical behaviour, especially for high-temperature tribological applications. In this publication the material structure of C added Si_3N_4 ceramic composite will be discussed. The main goal of the research work is to analyse the chemical reactions during processing, focusing on new in-situ forming SiC and other phases.

Keywords: Si_3N_4 , composite, phase analysis, phase transformation, C-addition, graphite.

1. Bevezetés, célkitűzés

A szilícium-nitrid alapú kerámiák tulajdonságainak vizsgálata napjainkban igen intenzíven kutatott terület. A kutatások fő célja a kerámiák és a kerámia kompozitok gyártása során lejátszódó folyamatok megértése, hiszen a keletkező fázisok minősége nagymértékben meghatározza az anyag tulajdonságait, teljesítőképességét. A gyártók legfőbb célja egy kémiaileg és termodinamikailag stabil keramikus anyag gyártása, amely megfelelő mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, ezeket a tulajdonságokat hosszú időn keresztül, és nagy hőmérsékleten is megőrzi.

Számos publikáció számol be a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kerámia kompozitok kiváló mechanikai tulajdonságairól, amelyeket széles, szobahőmérséklettől 1400 °C-ig

terjedő hőmérsékleti tartományban kihasználhatunk. Ez a kompozit nemcsak kiváló mechanikai tulajdonságait őrzi meg nagy hőmérsékleten is, hanem a második fázis hatására javul a repedésterjedéssel szembeni ellenállása, vagyis a törési szívóssága is. A $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ kerámia kompozitok hátránya azonban, hogy előállításuk nagyon drága a hozzáadott SiC második fázis miatt. Ennek kiküszöbölése érdekében kísérletek folynak a kompozit költséghatékonyabb előállítására grafit második fázis egyszerű hozzáadásával. Az adalékolt grafit fázis azonban eredeti állapotában gyengítene az alapanyag mechanikai tulajdonságait. Az adalékolás célja, hogy a grafitból a szinterelés során in situ módon jóval ellenállóbb fázisok – pl. SiC – keletkezzenek.

Jelen publikáció fő célja a kompozitban várhatóan keletkező és ténylegesen kialakult fázisok feltérképezése, jelenlétük bizonyítása.

2. A Si_3N_4 kerámiák és kerámia kompozitok gyártási sajátosságai

A Si_3N_4 mesterségesen előállított műszaki kerámia, amelyben a kémiai kötések nagy része, kb. 70%-a kovalens kötés. Mechanikai tulajdonságait tekintve kitűnik mind szobahőmérsékleten, mind nagy hőmérsékleten mutatott kedvező mechanikai tulajdonságaival (nagy szilárdság és ezzel egyidejűleg jelentős törési szívósság), továbbá különlegesen nagy elektromos átütési szilárdságával, oxidációval szembeni ellenálló képességével és kedvező tribológiai viselkedésével [1].

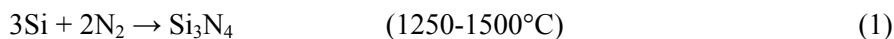
A Si_3N_4 alapvetően két módosulatban létezik egy metastabilis α - és egy nagy hőmérsékleten is stabilis β -módosulatban. Mindkét módosulat hexagonális kristályszerkezetű, azonban különböznek az egymásra épülő Si_3N_4 tetraéder rétegek szimmetriája tekintetében. Míg a β -módosulatban ABAB elrendeződés szerint alakulnak a rétegek, addig az α -módosulat esetében ABCD rétegződést mutatnak [2].

Ezen elrendeződésnek köszönhetően a β -módosulatban, a z -tengely mentén összefüggő csatornák tudnak kialakulni, míg az α -módosulatban csak egyedi üres rácshelyek jelentkeznek. Ez az oka annak, hogy a β - Si_3N_4 diffúziós tényezője nagyságrendekkel nagyobb, mint az α - Si_3N_4 módosulaté (1450 °C-on az α - módosulat diffúziós tényezője $10^{-19} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$; a β -módosulat diffúziós tényezője $10^{-15} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) [1].

A Si_3N_4 kerámiák gyártása – mint általában a kristályos kerámiáké – öt fő lépésből áll: alapanyaggyártás, a nyerskeverék előkészítése, formázása, szinterelés és utómegmunkálási műveletek [3].

Az alapanyag, vagyis a Si_3N_4 előállítása több módon lehetséges [1],[3]:

1. Fém szilícium közvetlen nitridálása



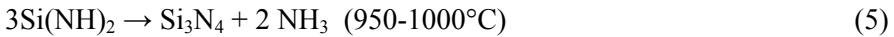
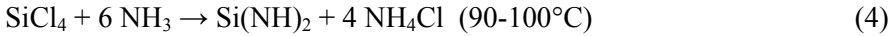
2. Karbotermikus nitridálás



3. Szintézis termikus plazmában



4. Szilícium-imid bontásával



A kiinduló porkeverékkel szemben számos követelményt támasztanak: ne tartalmazzon inhomogenitásokat, stabil fázis legyen, összetétele feleljen meg a sztöchiometrikus összetételnek, a por finom méretű legyen és lehetőleg minél inkább gömb formájú [1].

A nyerskeverék elkészítése során a por alapanyaghoz hozzákevernek még szinterelési adalékot is, amely Si₃N₄ alapmátrix esetén lehet pl. Y₂O₃, MgO, BeSiN₂, B, Al₂O₃, Al. A szinterelési adalék feladata elsősorban a szinterelési folyamat meggyorsítása, illetve a szemcsenövekedés szabályozása, vagyis annak megakadályozása, hogy óriási méretű szemcsék keletkezzenek. A szinterelési adalékok önálló fázist képeznek a szemcsehatárokon, illetve az üres kristálytani rács helyeken, és ott többnyire olvadék állapotban biztosítják a folyadékfázisú diffúziót, a szinterelés sebességének növekedését. Ezek a fázisok természetesen kémiai reakcióba is léphetnek az alapanyaggal, vagy kompozitok esetében a második fázissal is. Ha kompozitot készítünk, a nyerskeverék elkészítésekor a kompozit második fázisát is homogén módon hozzákeverjük a kiindulási porkeverékhez.

A különálló porszemcsék általában sem a keverés, sem a formázás során nem lépnek egymással kémiai reakcióba. A kémiai kötések kialakulása a nagy hőmérsékleten, nagy nyomással végzett szinterelés során következik be, amikor a különálló porszemcsék atomjai diffúzió útján átrendeződnek, a porozitás csökken, az anyag sűrűsödik, illetve nő a szemcseméret. Mindegyik folyamat hajtóereje a por részecskék szabad felületi energiájának csökkentése. A porrendszer szabad felületének mennyisége, ezáltal felületi energiája nagyobb, mint egy tömör test szemcséinek határfelületi energiája. A szinterelési adalék – típusától függően – a szemcsék határán amorf, vagy kristályos fázist alkot [4].

Az utómegmunkálás általában a fölösleges anyagrészek eltávolítását jelenti, így ennek során kémiai átalakulás, illetve új fázis kialakulása már nem várható.

3. Kísérleti munka

3.1. A vizsgálati mintadarabok bemutatása

A kísérleti anyagokat a pozsonyi Szlovák Tudományos Akadémia Szervetlen Kémiai Intézete gyártotta. A gyártáshoz E10 osztályú Si₃N₄ port használtak, Y₂O₃ szinterelési adalékkal. A kiinduló porkeverék pontos kémiai összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat. A próbatestek kémiai összetétele és sűrűsége

Próbatest	Si ₃ N ₄ *	Y ₂ O ₃	Grafit		Sűrűség [g/cm ³]
	[tf%]	[tf%]	Tartalom [tf%]	Szemcseméret [μm]	
G1	93,1	4,9	2	< 25	3,246
G2	90,3	4,7	5	< 25	3,239
G3	85,5	4,5	10	< 25	2,494
G4	85,5	4,5	10	< 71	2,822
G5	85,5	4,5	10	<125	3,141
G6	85,5	4,5	10	> 125	3,090

* UBE Industries, Ltd., Japan, SN-E10

Az alapanyagokat 1750 °C-on melegen sajtolták karbon formába 30 MPa nyomással és 0,2 bar nitrogén túlnyomással [5]. A tárcsa alakú próbatestek geometriai méretei a következők voltak: D = 47 mm átmérő, h = 3 mm magasság.

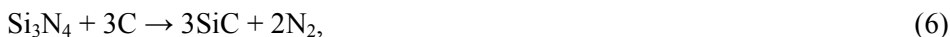


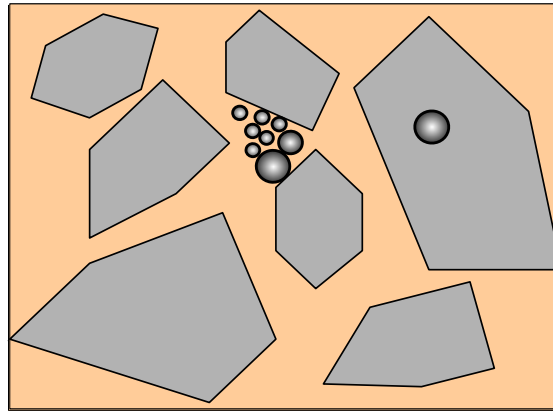
1. ábra. A vizsgált próbatestek szemközi homlokfelületei

A szinterelést követően néhány próbatest mind az átmérő mind a próbatest vastagsága mentén sötétebb színű tartományokat tartalmazott (lásd 1. ábra). Ennek oka, hogy a grafitpor egyenletes elkeverése a kiinduló Si₃N₄ por alapanyagban a grafit hidrofób tulajdonságai miatt nehézkes. A G2, G4, G5 mintákon lévő fekete foltok a szinterelés során reakcióba nem lépett grafit agglomerátumok.

3.2. Az alapanyag és az adalékok közötti lehetséges kémiai reakciók

A várt SiC fázis a Si₃N₄, Y₂O₃, és C alapanyagokból kétféle módon képződhet. Az egyik lehetőség, hogy az alapanyag és a karbon (6) egyenlet szerinti reakciója megy végbe, ekkor a 2. ábra szerinti intragranuláris SiC szemcsék keletkeznek. A másik lehetőség, hogy a szemcsehatáron elhelyezkedő szinterelési adalék és a karbon (7) egyenlet szerinti reakciója révén intergranuláris SiC szemcsék keletkeznek [6]:





■ Si₃N₄ szemcsze ■ Határmenti üvegfázis ● SiC részecske

2. ábra. A kompozitban található fázisok elhelyezkedésének sematikus vázlata [7]

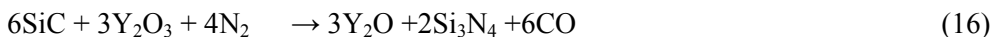
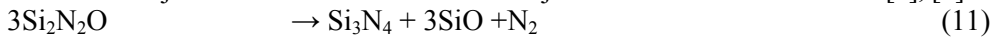
Bár SiO₂ fázist nem adagoltunk a kiindulási porkeverékhez az aprított Si₃N₄ por-szemcsék határán mindig találunk SiO₂ fázist is [7], ami – mivel a porszemcsék felülete nagy – elegendő mennyiségű lehet nanoméretű SiC szemcsék keletkezéséhez. Ebben az esetben a keletkező, pórusokba bezáródó CO gáz megakadályozhatja a kompozit tömörödését, illetve repedéseket is okozhat, ha a pórusban fellépő nyomás meghaladja az anyag szilárdságát. A szinterelési adalékként adagolt Y₂O₃ nem lép reakcióba a karbonnal. Reakcióba léphet viszont a SiO₂-dal, így egy komplexebb üvegfázis keletkezik a szemcsék határfelületén ami a (8) egyenlet reakciója szerint a SiO₂ tartalom függvényében kétféle is lehet:



Ezen túlmenően a SiO, vagy SiO₂ további reakciók során – a (9), (10) egyenletek szerint – újabb komplex fázisok létrehozásában játszhat szerepet, amelyek további reakciókat indukálhatnak [8], [9]:



A keletkező új fázisok további reakciók révén újabb fázisokat hozhatnak létre [7], [8]:



A (11-16) reakciók általában csak olvadék fázisban játszódhatnak le, így nagyon rövid idő áll rendelkezésre a bemutatott újabb fázisok kialakulására, továbbá a reakciók végbemenetele a szinterelési adalék fogyásával jár.

3.3. A keletkezett új fázisok elemzése

A különböző mennyiségű és különböző szemcseméretű második fázist tartalmazó mintákról *röntgendiffrakciós vizsgálattal* elemzéseket készítettünk a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karának Fémteni Intézetében.

A röntgendiffrakciós eredmények azt bizonyítják, hogy mind a 6 különböző összetételű kompozitban egyrészt megtalálhatók a kiinduláskor összekevert fázisok, a Si_3N_4 , az Y_2O_3 , és a grafit, másrészt minden összetétel esetén keletkeztek újabb fázisok: a várakozásnak megfelelően SiC, és egy komplex, SiCN fázis. A különböző minták esetében a sugárzás intenzitásában, így feltételezhetően a fázisok mennyiségében is adódtak különbségek.

A fázisok azonosítása után célunk volt a keletkezett új fázisok pontos helyének lokalizálása. A fázisok helyének feltérképezésére két vizsgálatot alkalmaztunk, a pásztázó elektronmikroszkóppal végzett EDX vizsgálatokat, illetve a kis terhelőerővel végzett műszerezett keménységméréseket.

A *pásztázó elektronmikroszkópi vizsgálatokat* a Szlovák Tudományos Akadémia kassai Anyagvizsgáló Intézetének Műszaki Kerámiák Osztályán, JEOL JSM 7000F típusú pásztázó elektronmikroszkóp segítségével végeztük el. Szonda üzemmódban bár fázisokat nem, de elemeket tudunk azonosítani egy-egy pontban, vagy területen, ebből következtethetünk az adott helyen jelen lévő fázisok minőségére.

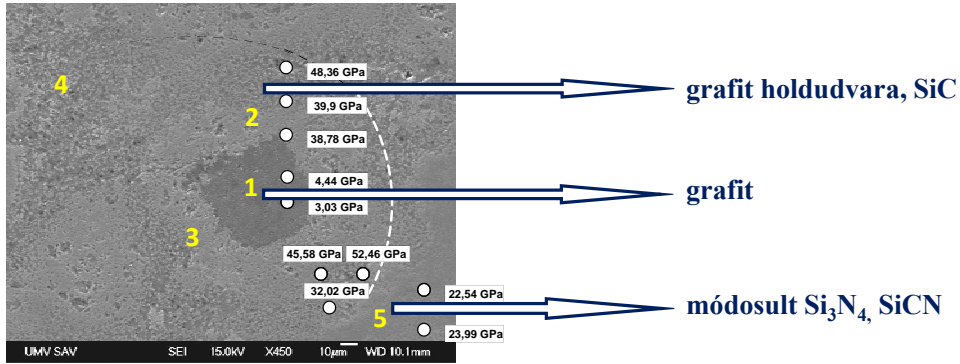
Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a nagyobb kiterjedésű, reakcióba nem lépett grafit agglomerátumokat tartalmazó területek körül megváltozott a kompozit összetétele, illetve a grafit mezőtől távolabb tapasztalhatjuk az alapmátrixra jellemző összetételt. Egy vizsgálati eredményt illusztrál a 3. ábra, illetve a 2. táblázat. Az elemanalízis alapján megállapítható, hogy a grafit agglomerátum közvetlen közelében, illetve a módosult morfológiájú holddudvarban (sárga színnel jelölt 2, 3 és 4 tartományok) a Si és a C elemek mennyisége jelentős. Így a SiC fázis a grafit agglomerátum közvetlen közelében alakulhatott ki, míg a grafit mezőtől távolabbi területeken (5. tartomány) a módosult Si_3N_4 fázis, illetve SiCN kialakulására volt lehetőség.

A fázisok grafit agglomerátum körüli lokális elhelyezkedését kis terhelőerővel végzett *műszerezett keménységméréssel* is igazolni tudtuk. Az Eötvös Lóránt Tudományegyetem Anyagfizikai Tanszékén található DUH-202, SHIMADZU No.: 32099641 típusú keménység-mérő berendezés segítségével műszerezett keménységvizsgálatot végeztünk.

A mérés paraméterei:

- alkalmazott terhelőerő: $F = 1000 \text{ mN}$,
- alkalmazott sebesség: $v = 70 \text{ mN/s}$.

A mérések során az EDX vizsgálatokhoz hasonlóan a grafitdúsulásokat tartalmazó mintákat vizsgáltuk a grafit mező, illetve a grafit közeli holdudvar, valamint a grafittól távoli alpmátrix keménységének vizsgálatával, ld. 3. ábra.



3. ábra. A G5 minta egy reakcióba nem lépett grafit agglomerátuma és a környező terület 2. táblázat szerinti EDX elemzésének tartományai; illetve a műszerezett keménységmérés eredményei

2. táblázat. A grafit agglomerátum körüli pontok elemanalízise

Tartomány	A vizsgált elem mennyisége, tömeg%				
	Si	N	O	C	Y
1. tartomány	0,76	-	3,36	95,89	-
2. tartomány	42,61	-	1,99	55,40	-
3. tartomány	44,23	-	2,11	53,66	-
4. tartomány	72,27	-	2,53	25,21	-
5. tartomány	40,58	21,09	2,17	27,45	8,71

A keménységmérés eredményei az EDX vizsgálatokkal összhangban 3 különböző fázis jelenlétét bizonyították. A legkisebb, azaz 3-4 GPa keménységet a grafit agglomerátum területén mértünk, a legnagyobb, 40-52 GPa keménységet pedig az annak holdudvarában keletkezett SiC fázisban, míg az alpmátrixhoz (14-19 GPa) képest növelt, 22-25GPa keménységű volt a vizsgált módosult Si_3N_4 - SiCN komplex fázisú mező.

4. Összegzés

Grafit második fázissal adalékolt Si_3N_4 kerámia kompozitokban a gyártási eljárás során in-situ módon keletkező fázisok feltérképezését végeztük el részben szakiro-

dalmi adatok, részben mechanikai és anyagszerkezeti vizsgálatok alapján. A kompozitot ténylegesen alkotó fázisok megállapítása XRD elemzéssel, a fázisok lokalizálása EDX vizsgálattal és műszerezett keménységméréssel történt.

A vizsgált kompozit kiinduló összetevői a Si_3N_4 (SiO_2), Y_2O_3 , és grafit fázisok voltak. A keletkezett új fázisok a SiC és SiCN, a szinterelés után megmaradó fázisok pedig a Si_3N_4 , Y_2O_3 , és grafit voltak.

Az elméleti és gyakorlati vizsgálatok lehetőséget nyújtanak a továbbiakban a kompozit mechanikai tulajdonságainak és az anyagszerkezet, valamint a keletkezett fázisok minősége közötti kapcsolat vizsgálatára, ezen túlmenően a kompozit tulajdonságainak specifikálására, amelyek alapadatként szolgálhatnak a tervezési adatbázisok, a gyártók és a felhasználók részére.

5. Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutatómunka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 jelű projekt részeként – az Új Magyarország fejlesztési terv keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósult meg.

6. Felhasznált irodalom

- [1] Helbig, J., Schönholzer, U.: *Grundzüge der Keramik, Skript zur Vorlesung Ingenieurkeramik I*. ETH Zürich, 2001.
- [2] Riley, F.L.: *Silicon Nitride and Related Materials*, J. Am. Cer. Soc. 83 [2], 2000.
- [3] Szépvölgyi, J., *Korszerű műszaki kerámiák*, <http://www.chemres.hu/aki>
- [4] L.J. Gauckler: *Ingenieurker. I. II*. ETH-Zürich, Nichtmetall. Werkst., 2000.
- [5] M. Kašiarová, E. Rudnayová, J. Dúza, M. Hnatko, P. Šajgalík, A. Merstallinger, L. Kuzsella: *Some tribological properties of a carbon-derived $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposite*, J. Eu. Cer. Soc., 24 (2004) 3431-3435
- [6] Hnatko, M., Galusek, D., Šajgalík, P., *Low-cost preparation of Si_3N_4 -SiC micro/nano composites by in-situ carbothermal reduction of silica in silicon nitride matrix*, J. Eu. Cer. Soc. 24 (2004) 189-195.
- [7] Zhou, R., Feng, Z., Liang, Y., Zheng, F., Xian, Q., *Reactions between SiC and sintering aids in $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites and their consequences*, Ceramic International 27 (2001) 571-576
- [8] Shan, S. Y., Yang, J. F., Lu, Y., Gao, J. Q., Niihara, K., *Effects of carbon source on microstructural evolution and sintering behavior of porous silicon nitride ceramics*, Scripta Materialia 56 (2007) 193-196.
- [9] Hnatko, M., Šajgalík, P., Lenčes, Z., Salamon, D., Monteverde, F., *Carbon reduction in the Y_2O_3 - SiO_2 glass system at high temperature*, Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 2797-2801