

УДК 666.3/7

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОПРОВОДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

Е. С. ГОЛУБЦОВА

Белорусский национальный технический университет, пр. Ф. Скорины 65/7, 220027 Минск, Беларусь.

Представлены результаты микроструктурных исследований, а также рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов композиционного материала на основе Si_3N_4 с 5 мас.% Y_2O_3 и 1,5 мас.% Al_2O_3 с электропроводной составляющей в виде дисилицида молибдена $MoSi_2$ (20–60 мас.%). При любом количестве $MoSi_2$ повышение температуры от 500 до 1200 °С приводит к некоторому увеличению микронапряжений за счет повышения термических напряжений и разницы коэффициентов термического расширения составляющих исследуемой композиции. Наиболее заметно этот эффект проявляется при 60 мас.% $MoSi_2$.

Введение

Благодаря высокой тугоплавкости и практически металлической электропроводности некоторые керамические соединения (TiN , $MoSi_2$, TiC , WC , ZrB_2 , TaN , La_2CrO_2) находят применение при изготовлении нагревательных и электропроводящих элементов.

Среди этих соединений особое внимание следует уделить дисилициду молибдена $MoSi_2$, как конструкционному материалу, обладающему высокими температурой плавления (~ 2030 °С) и сопротивлением высокотемпературному окислению, что отвечает требованиям для использования при высоких температурах [1].

Наличие стеклообразного диоксида кремния на его поверхности, образующегося при высоких температурах в окислительной среде, обеспечивает эффективное применение дисилицида молибдена в теплообменниках и газовых горелках. Умеренное значение плотности (6,31 г/см³) делает дисилицид молибдена пригодным для изготовления вращающихся частей турбин в автомобильных двигателях. Основным недостатком дисилицида молибдена является низкое значение вязкости разрушения при комнатной температуре и хрупко-пластичный переход около 1000 °С. Выше этой температуры материал пластически деформируется и величина его прочности мала.

При создании композиционных материалов $MoSi_2$ может использоваться либо в качестве матрицы, либо упрочняющего компонента в сочетании с SiC , $SiAlON$, Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 . Добавка дисилицида молибдена улучшает рабочие характе-

ристики конструкционной керамики, в частности нитрида кремния, если соблюдается соответствующий контроль морфологии, размера частиц и степени дисперсности вторичной фазы.

Нитрид кремния является диэлектриком и к тому же твердым материалом, доведение его поверхности требует достаточно длительной и дорогостоящей алмазной обработки. По этой причине добавка дисилицида молибдена к нитриду кремния дает ряд преимуществ: полученный материал становится электропроводным и можно выполнять электроэрозионную обработку образцов сложного профиля.

Использование электропроводной керамики при изготовлении свечей накала предполагает работу этого материала в условиях термоциклического нагружения. Поэтому целью настоящего исследования являлось изучение изменения некоторых структурных характеристик керамики на основе нитрида кремния с электропроводной добавкой в виде дисилицида молибдена.

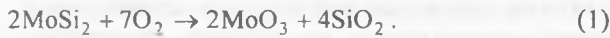
Методика исследований

В данной работе проводились микроструктурные исследования, а также рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ композиционного материала на основе Si_3N_4 с 5 мас.% Y_2O_3 ; 1,5 мас.% Al_2O_3 и электропроводной составляющей в виде дисилицида молибдена $MoSi_2$ (20–60 мас.%). Исследования проводили на дифрактометре D-500 (Siemens) и ДРОН-3 в медном излучении с графитовым монохроматором; скорость счетчика составляла 2 °/мин, скорость бумаги 1800 мм/ч. Расшиф-

ровка рентгенограмм производилась как вручную, так и с использованием специального пакета программ для автоматического нахождения предполагаемых фаз с учетом заданных химических элементов в составе исследуемого материала.

Результаты эксперимента и их обсуждение

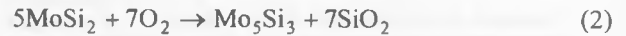
На рентгенограмме исходного образца присутствуют линии, принадлежащие дисилициду молибдена и нитриду кремния. Интенсивность линии SiO_2 с максимальным значением интенсивности от плоскости (110) незначительная. При определенных температурах возможна химическая адгезия кислорода на решетке MoSi_2 с образованием твердого раствора оксида молибдена, который связан с решеткой MoSi_2 . При температуре термоудара 500 °С наблюдается значительный рост линий, принадлежащих SiO_2 и появление дополнительных линий, соответствующих фазе MoO_3 . Это свидетельствует об окислении дисилицида молибдена в соответствии с реакцией [1]:



Микроструктура исходного образца, а также после различных температур термоудара представлена на рис. 1–3. Образующийся рыхлый слой на поверхности образцов соответствует MoO_3 (рис. 2).

При температурах выше 750 °С при окислении MoSi_2 на воздухе MoO_3 перестает быть основным результатом реакции [1]. Образование

MoO_3 и его последующее испарение при высоких температурах незначительное. Реакция



преобладает над реакцией (1). Это подтверждается результатами анализа образца после термоудара при 1200 °С. На рентгенограмме присутствуют линии, принадлежащие MoSi_2 и Mo_5Si_3 . Микроструктура образца после термонагружения при 1200 °С показана на рис. 3.

Кристаллическая решетка дисилицида молибдена – тетрагональная [1] и для определения периодов его решетки a и c использовали формулы:

$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{l_1^2(h_2^2 + k_2^2) - l_2^2(h_1^2 + k_1^2)}{l_1^2 \sin^2 \Theta_2 - l_2^2 \sin^2 \Theta_1}}, \quad (3)$$

$$c = \frac{\lambda a_{07} l_2}{\sqrt{4a_{07}^2 \sin^2 \Theta_2 - \lambda^2 (h_2^2 + k_2^2)}}, \quad (4)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; $(h_1 k_1 l_1)$ и $(h_2 k_2 l_2)$ – индексы Миллера двух дифракционных линий, принадлежащих исследуемой фазе; Θ_1 и Θ_2 – брэгговские углы, соответствующие максимумам исследуемых дифракционных линий.

Снимались две линии фазы MoSi_2 : (213) с $\Theta_1 = 75,68$ и (116) с $\Theta_2 = 85,70$.

Результаты полученных данных представлены в таблице.

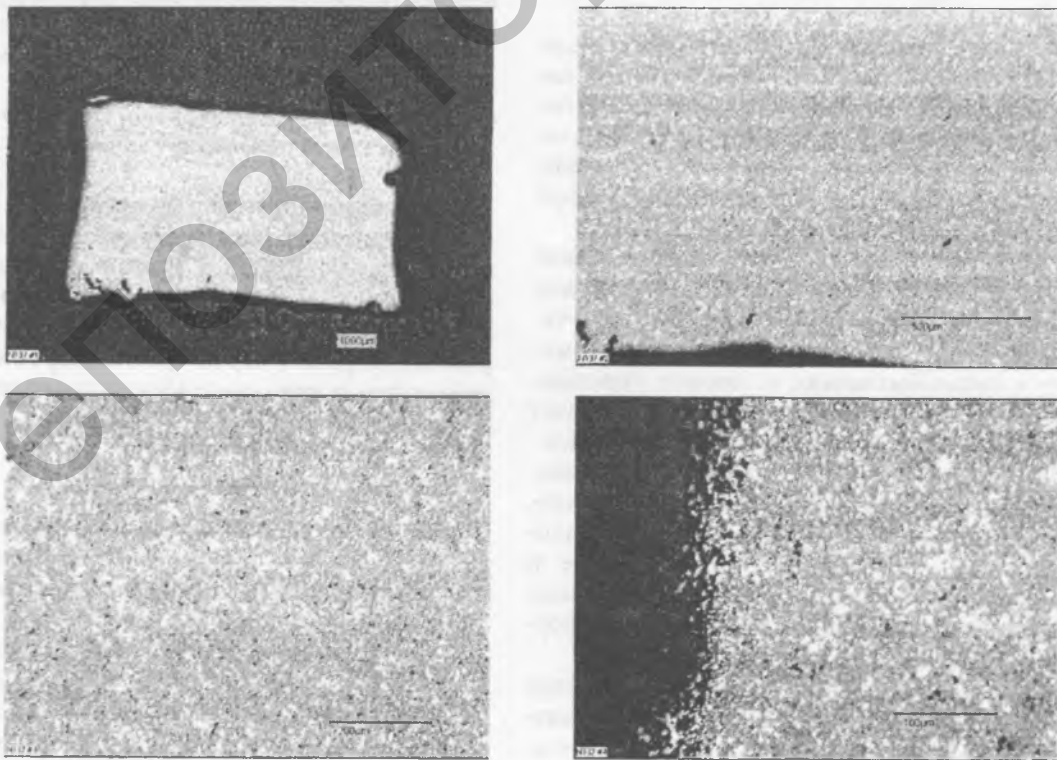


Рис. 1. Микроструктура исходной композиции на основе Si_3N_4 с 20 мас.% MoSi_2 ; 5 мас.% Y_2O_3 ; 1,5 мас.% Al_2O_3 ($d_{50} = 0,581$ мкм) (различное увеличение)

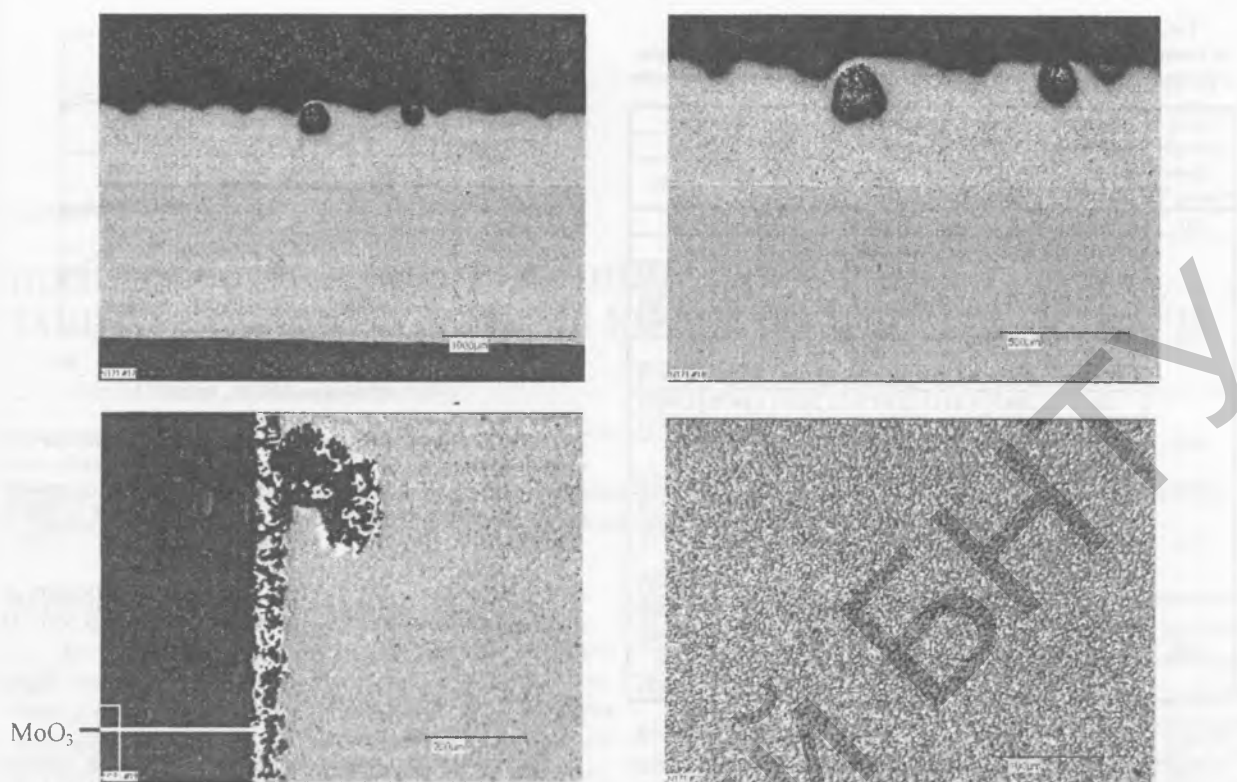


Рис. 2. Микроструктура композиции на основе Si_3N_4 с 50 мас.% MoSi_2 ; 5 мас.% Y_2O_3 ; 1,5 мас.% Al_2O_3 ($d_{50} = 0,483$ мкм) после пятикратного термоудара по 5 мин при 500 °C

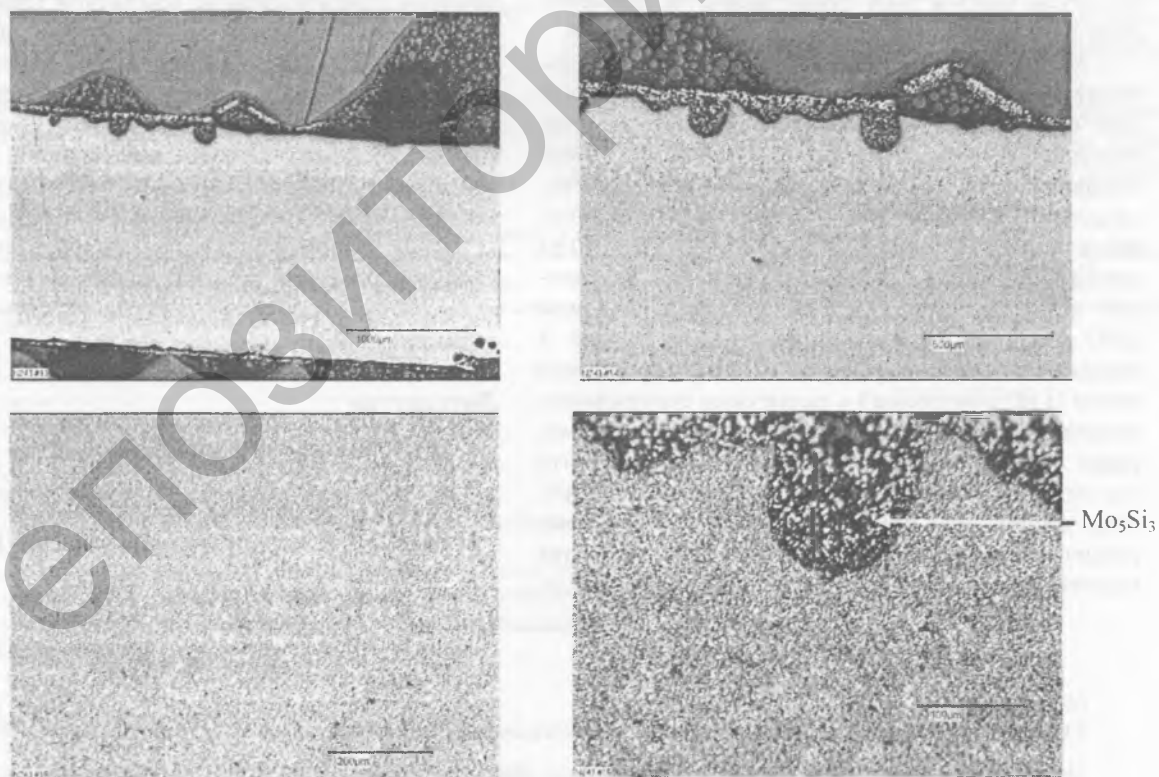


Рис. 3. Микроструктура композиции на основе Si_3N_4 с 50 мас.% MoSi_2 ; 5 мас.% Y_2O_3 ; 1,5 мас.% Al_2O_3 ($d_{50} = 0,483$ мкм) после пятикратного термоудара по 5 мин при 1200 °C

Из таблицы следует, что в результате термоудара не происходит значительного изменения параметра решетки, так как ошибка измерения

равна 0,0245 (1%) и 0,015 (< 1% от среднего) для образцов с исходным размером частиц 0,483 мкм и 0,583 мкм соответственно. Это обусловлено

Таблица. Параметры решетки дисилицида молибдена в композиции $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4 - 5 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 - 1,5 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ с разной степенью дисперсности исходных смесей порошков

Температура термодара, °С	Содержание MoSi_2 , масс. %	Размер порошка в исходной смеси, d_{50}					
		$d_{50} = 0,483 \text{ мкм}$			$d_{50} = 0,583 \text{ мкм}$		
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
20	20	3,1969	7,8469	2,4545	—	—	—
	50	3,2040	7,8438	2,4482	—	—	—
	60	—	—	—	3,2026	7,8503	2,4513
500	20	3,2018	7,8498	2,4517	3,1949	7,8556	2,4588
	40	—	—	—	3,2019	7,8466	2,4506
	50	3,2020	7,8476	2,4508	—	—	—
600	20	3,2023	7,8453	2,4499	3,2036	7,8420	2,4479
	40	3,2045	7,8417	2,4470	3,2039	7,8470	2,4492
	50	—	—	—	3,2009	7,8477	2,4517
700	20	3,2035	7,8427	2,4482	—	—	—
	40	3,2012	7,8446	2,4505	3,2028	7,8477	2,45070
	50	3,2066	7,8462	2,4469	3,2019	7,8457	2,4505
1200	20	—	—	—	3,2025	7,8462	2,4500
	40	3,2019	7,8466	2,4506	—	—	—
	50	3,2036	7,8444	2,4486	3,2030	7,8440	2,4489
1200	20	3,2024	7,8470	2,4503	3,2023	7,8453	2,4499
	40	—	—	—	3,2026	7,8430	2,4489
	50	3,2035	7,8476	2,4500	—	—	—
60	—	—	—	3,2032	7,8474	2,4499	

также тем, что атомный радиус кислорода значительно уступает размеру атомов кремния и молибдена (0,133 нм для Si, 0,0665 нм для O и 0,079 нм для Mo) [2], и поэтому образующиеся молекулы MoO_3 и SiO_2 существенно не деформируют исходную решетку дисилицида молибдена.

Качественной характеристикой изменения напряженного состояния дисилицида молибдена за счет образования твердых растворов MoO_3 является ширина интерференционной линии (мм) этого соединения [3], измеренная на рентгенограмме исследуемой композиции по линии (116). Ошибка измерения составила 0,68 (~ 2,5%) и 1,61 (< 5%) от среднего значения показателя уширения для данной композиции со средним размером порошка 0,483 мкм и 0,851 мкм соответственно. На рис. 4 показано изменение ширины интерференционной линии (116) композиций с различным содержанием дисилицида молибдена при температурах термодара 500, 700 и 1200 °С. Следует отметить, что при любом количестве MoSi_2 повышение температуры от 500 до 1200 °С приводит к некоторому увеличению микронапряжений за счет повышения термических напряжений и разницы коэффици-

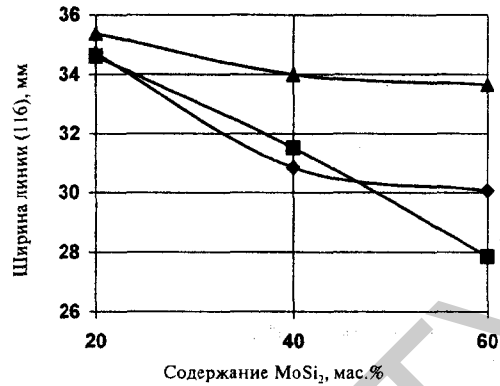


Рис. 4. Изменение ширины интерференционной линии (116) композиции на основе Si_3N_4 и 5 мас. % Y_2O_3 ; 1,5 мас. % Al_2O_3 с различным содержанием дисилицида молибдена от температуры термического нагружения. ◆ – 500 °С; ■ – 700 °С; ▲ – 1200 °С

ентов термического расширения составляющих исследуемой композиции. Наиболее заметно этот эффект проявляется при 60 мас. % MoSi_2 .

Выводы

При циклическом термонагружении спеченных (500–800 °С) образцов (20–60 мас. %) $\text{MoSi}_2\text{-Si}_3\text{N}_4 - 5 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 - 1,5 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ с последующим охлаждением до комнатной температуры возможна химическая адгезия кислорода на решетке дисилицида молибдена с образованием твердого раствора в виде оксида молибдена MoO_3 , что подтверждено результатами рентгенофазового анализа. В этих условиях наблюдается рост интенсивности линий SiO_2 , а при температурах термодара 1200 °С – появление фазы Mo_5Si_3 .

При любом количестве дисилицида молибдена циклическое термонагружение приводит к некоторому увеличению микронапряжений в материале композиционной керамики.

Литература

1. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М. Силициды. М.: Металлургия (1979)
2. Рауцинг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат (1980)
3. Уманский Я. С. Рентгенография металлов. М.: Металлургия (1967)

Golubtsova E. S.

Changes in structural characteristics of conducting ceramics based on silicone nitride under cyclic thermal loading.

The results of microstructural, X-ray diffraction and X-ray phase studies are presented of the composite material based on Si_3N_4 with 5 mas. % of Y_2O_3 and 1.5 mas. % of Al_2O_3 having the conducting constituent in the form of molybdenum disilicide (20–60 mas. %). Rise of temperature from 500 till 1200 °С at any MoSi_2 content leads to augmented microstresses because of intensified thermal stresses and difference in thermal expansion coefficients of the ingredients. This effects is most prominent at 60 mas. % of MoSi_2 .

Поступила в редакцию 15.03.2004.

© Е. С. Голубцова, 2004.