

INFLUENCE OF HYDROGEN-THERMAL TREATMENT ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF MATERIALS OF THE AlN-Si₃N₄ SYSTEM

Morozova R.A., Morozov I.A., Rogozinskaya A.A., Panashenko V.M.,
Dubovik T.V.,* and Krushinskaya L.A.

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NASU,
3, Krzizhanovsky str., Kyiv, 03142, Ukraine

Introduction

The method of hydrogen-thermal treatment (HTT) of powders of nonmetallic nitrides (AlN, Si₃N₄) was developed in the IPMS [1, 2]. HTT purifies powders from impurities, activates shrinkage processes of compacts in sintering, makes it possible to decrease the sintering temperature and time, and prepare sintered articles with higher values of density, strength, and electric resistivity. The use of HTT is favorable for producing high-temperature heat-resistant composite materials with a preassigned structure and a necessary level of service characteristics.

Results and Discussion

The proposed approach to sintering activation consists in thermal treatment of initial powders of nonmetallic nitrides at temperatures of 1000-1200 °C in the presence of hydrogen and catalysts.

The HTT of AlN and Si₃N₄ powders favors purification from oxygen and changes in the granulometric compositions due to the breakdown of film connections between particles in aggregates, the complete breakdown of these aggregates, and the formation of monolithic granules and bridge bonds between them.

In sintering, compacts made of powders subjected to HTT are densified rather than those made of initial powders: the densification rates increase by a factor of 1.5 and 2 for Si₃N₄ and AlN, respectively. The positive influence of hydrogen-thermal treatment on AlN and Si₃N₄ is determined by the activation of mass transfer processes. The same processes determine the formation of grain structure. Sintered specimens prepared from nitride powders subjected to HTT are characterized by smaller grain sizes, larger fractions of anisometric grains, and the presence of high-density aggregates of disperse grains.

To investigate the conditions of preparing

composite materials of the AlN-Si₃N₄ system, powder mixtures on the base of α -Si₃N₄ with additions of aluminum nitride and aluminum powder of the compositions α -Si₃N₄ – 10 and 20% AlN powder were prepared. The indicated mixtures were treated with hydrogen in an optimal regime, namely at 1100 °C for 30 min. It was assumed that, in the case where Al powder is an additive, it would be nitrated and transform into the AlN phase.

Compacts were sintered in nitrogen at 1500 °C in BN fill. X-ray phase analysis was performed with using a DRON-3M diffractometer in Cu K α radiation.

In the Table, the phase compositions and strength properties of sintered specimens on the base of α -Si₃N₄ with additions of AlN and Al powder are presented. The tabulated data indicate that, in the specimens prepared from untreated powder mixtures, oxygen-containing phase silicon oxynitride Si₂ON is presents in certain amounts. In the specimens made of powders subjected to HTT, this phase is absent, and the lines of the major components Si₃N₄ and AlN become clearer, which evidences to the formation of more perfect structures.

The strength properties (see the Table) of the α -Si₃N₄-based materials with additions of AlN are higher that those of the α -Si₃N₄-based materials with additions of Al powder. After the HTT of initial powders, the strength properties of the sintered specimens of all investigated compositions increased.

The electric resistivities of all investigated specimens exceed 10¹⁰ Ohm·cm (20 °C).

The interaction of specimens of the system Si₃N₄-AlN prepared from powders subjected to HTT with melts of brass, zinc, and copper was investigated. It was established that, being in contact with the metallic melts, the specimens did not interact with them.

* Fax: 38 (044) 424 2131, E-mail: panavic@materials.kiev.ua (for Dubovik)

Table. Phase compositions and compression strength σ_{comp} (MPa) of sintered compacts on the base of α - Si_3N_4 with additions (10-20 mass %) of AlN and Al powder prepared with and without HTT

Addition, wt. %	Sintering temperature, 1500 °C			
	Without HTT		With HTT	
	Composition	σ_{comp}	Composition	σ_{comp}
10 AlN	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	195	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	206
20 AlN	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	198	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	199
10 Al (powder)	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4 , Si_2ON	173	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	186
20 Al (powder)	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4 , Si_2ON	170	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	181

The developed materials can be used as high-temperature insulators, refractory vessels for melted non-ferrous metals and alloys.

Conclusion

The influence of HTT on the preparation conditions of composite materials of the system AlN- Si_3N_4 at sintering temperature of 1500 °C was investigated. It was established that HTT improves the phase compositions of the investigated materials (the absence of oxygen-containing phase Si_2ON) and increases their mechanical strength.

References

1. Trefilov VI, Morozov IA, Itsenko AI et al. Properties of hydrogen-capacious compounds and ceramic materials activated with hydrogen. *Space Technology and Materials Science* 2000;6(4):35-36.
2. Morozova RA, Morozov IA, Dubovik T.V. et al. The influence of hydrogen-thermal treatment on the densification and structure of nitrides at sintering, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides* (ICHMS'2001), 243-258, NATO Science Series, II. Maths., Phys. Chem., Vol. 82, Kluwer, Dordrecht 2002.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ AlN-Si₃N₄

Морозова Р.А., Морозов И.А., Рогозинская А.А., Панашенко В.М.,
Дубовик Т.В.*, Крушинская Л.А.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Введение

В ИПМ НАН Украины разработан метод водородотермической обработки (ВТО) порошков неметаллических нитридов (BN, AlN, Si₃N₄) [1, 2]. ВТО очищает порошки от примесей, активирует процесс усадки прессовок при спекании, позволяет снизить температуру и время спекания, получить спеченные изделия с более высокими значениями плотности, прочности и удельного электросопротивления. Применение ВТО способствует созданию высокотемпературных термостойких композиционных материалов с заданной структурой и необходимым уровнем служебных характеристик.

Результаты и обсуждение

Предложенный авторами подход к активации процесса спекания состоит в том, что исходные порошки неметаллических нитридов подвергаются термической обработке, которая проводится при температуре 1000-1200 °С в присутствии водорода и катализаторов.

ВТО порошков AlN и Si₃N₄ способствует очистке от кислорода, а также изменению гранулометрического состава за счет разрушения пленочных соединений между частицами в агрегатах, полного разрушения этих агрегатов, формирования монолитных гранул и образования между ними мостиковых связей.

Прессовки из порошков, подвергнутых ВТО, уплотняются при спекании быстрее, чем прессовки из исходных порошков: Si₃N₄ - в 1,5 раза, AlN - в 2 раза. Положительное влияние ВТО на спекание AlN и Si₃N₄ определяется активацией процессов массопереноса. Эти же процессы определяют и формирование зеренной структуры. Спеченные образцы из порошков нитридов после ВТО отличаются меньшим средним размером зерна, большим содержанием анизометричных зерен и

наличием высокоплотных образований из дисперсных зерен.

С целью исследования условий получения композиционных материалов в системе AlN-Si₃N₄ были подготовлены смеси порошков на основе α-нитрида кремния с добавками нитрида алюминия или алюминиевой пудры без и с применением ВТО: α-Si₃N₄ - 10 и 20 % AlN или Al пудры. Обработку водородом указанных смесей проводили по оптимальному режиму – при температуре 1100 °С и выдержке 30 минут. При использовании Al-пудры в качестве добавки к Si₃N₄ предполагалось, что она в процессе спекания в среде азота проаотируется и перейдет в фазу AlN.

Спрессованные заготовки спекали в азоте при температуре 1500 °С в засыпке из BN. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М в Cu K_α-излучении.

В таблице приведен фазовый состав спеченных образцов на основе α-Si₃N₄ с добавками AlN и алюминиевой пудры, а также данные по прочностным свойствам. Из приведенных данных следует, что в образцах, полученных из порошковых смесей без обработки, в некотором количестве присутствует кислородсодержащая фаза – оксинитрид кремния Si₂ON, а после водородотермической обработки исходных порошков эта примесь исчезает, а линии основных компонентов Si₃N₄ и AlN становятся более четкими, что свидетельствует об упорядочении кристаллических структур.

Из приведенных в таблице данных следует, что прочностные свойства материалов на основе α-Si₃N₄ с добавками AlN выше, чем с добавками алюминиевой пудры. Более высокой прочностью обладают спеченные образцы после водородотермической обработки.

Электросопротивление рассмотренных образцов превышает 10¹⁰ Ом·см (20 °С).

Исследовано взаимодействие образцов системы Si₃N₄-AlN, изготовленных из порошков после ВТО, с расплавами латуни, цинка и меди.

* Факс: 38 (044) 424 2131, E-mail: panavic@materials.kiev.ua (for Dubovik)

Установлено, что при контактировании с расплавленными металлами химического взаимодействия не наблюдается.

Разработанные материалы могут быть использованы как высокотемпературные изоляторы и огнеупорные емкости для расплавленных цветных металлов и сплавов.

Таблица – Фазовый состав и прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, МПа, спеченных прессовок на основе α - Si_3N_4 с добавками 10–20 мас % AlN и алюминиевой пудры, полученных из смесей порошков без и с водородотермической обработкой

Добавка к α - Si_3N_4 , мас. %, (исх. шихта)	Температура спекания 1500 °С			
	Без обработки		После ВТО	
	Состав	$\sigma_{сж}$	Состав	$\sigma_{сж}$
10 AlN	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	195	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	206
20 AlN	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	198	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	199
10 Al (пудра)	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4 , Si_2ON	173	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	186
20 Al (пудра)	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4 , Si_2ON	170	α - Si_3N_4 , AlN, β - Si_3N_4	181

Выводы

Исследовано влияние ВТО на условия получения композиционных материалов системы AlN- Si_3N_4 при температуре спекания 1500 °С. Установлено, что ВТО приводит к улучшению фазового состава материала (отсутствию кислородсодержащей фазы Si_2ON) и повышению механической прочности.

Литература

1. Trefilov VI, Morozov IA, Itsenko AI et al. Properties of hydrogen-capacious compounds and

ceramic materials activated with hydrogen. Space Technology and Materials Science 2000;6(4):35-36.

2. Morozova RA, Morozov IA, Dubovik T.V. et al. The influence of hydrogen-thermal treatment on the densification and structure of nitrides at sintering, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides (ICHMS'2001)*, 243-258, NATO Science Series, II. Maths., Phys. Chem., Vol. 82, Kluwer, Dordrecht 2002.