

Właściwości mechaniczne azotku krzemu (Si_3N_4) spiekanego w warunkach ciśnienia izostatycznego oraz spiekanego swobodnie – analiza porównawcza

DR INŻ. ARTUR OZIEBŁO, DR INŻ. KRZYSZTOF PERKOWSKI, MGR INŻ. IRENA WITOSŁAWSKA, DR INŻ. MAGDALENA GIZOWSKA, DR INŻ. MARCIN OSUCHOWSKI, DR HAB. INŻ. ADAM WITEK
INSTYTUT CERAMIKI I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH, ZAKŁAD NANOTECHNOLOGII

Azotek krzemu (Si_3N_4) jest cennym materiałem konstrukcyjnym i znajduje liczne zastosowania we współczesnej technice z uwagi na swoje wyjątkowe właściwości. Niska gęstość ($3,21 \text{ g/cm}^3$) sprawia, że jest to materiał lekki, a jednocześnie jego mikrostruktura zapewnia mu wysoką odporność na kruche pękanie ($K_{Ic} = 7$) oraz szok termiczny (570 K) [1].

Wyroby azotkowe otrzymywane z odmiany alfa ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) mają mikrostrukturę bogatą w wydłużone ziarna, stanowiące niejako rodzimą fazę zbrojącą. Choć w atmosferze utleniającej temperatura pracy tego materiału nie powinna przekraczać 1300°C , to w atmosferze obojętnej materiał ten może z powodzeniem pracować do temperatury 1600°C . Wart podkreślenia wydaje się fakt, iż azotek krzemu ma jeden z najniższych współczynników rozszerzalności cieplnej w porównaniu z innymi ceramicznymi materiałami konstrukcyjnymi ($\alpha[\text{Si}_3\text{N}_4] = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, natomiast: tlenek glinu – $\alpha[\text{Al}_2\text{O}_3] = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, tlenek cyrkonu – $\alpha[\text{ZrO}_2] = 10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), co zapewnia wysoką odporność na szoki termiczne [2]. Ponadto, materiał wykazuje dużą odporność na zużycie w wyniku tarcia. Z powodzeniem stosowany jest jako element: narzędzi skrawających, łożysk, zaworów i gniazd silnikowych, szpilek i przewodnic, dysz, układów do formowania rur i drutów metalowych, pomp i nurników, uszczelnień wałów oraz zwierciadeł teleskopów w satelitach badawczych.

W praktyce przemysłowej wyroby z azotku krzemu spiekane są zarówno z użyciem ciśnienia („Hot Pressing”, „Hot Isostatic Pressing” – HIP), jak również bez użycia ciśnienia (spiekanie swobodne). W artykule przedstawiono analizę porównawczą wyników badań wyrobów z azotku krzemu spiekanych swobodnie oraz spiekanych w warunkach ciśnienia izostatycznego (HIP).

Technika spiekania w warunkach ciśnienia izostatycznego polega na umieszczeniu spiekanego detalu w specjalnym zbiorniku ciśnieniowym, a następnie poddaniu go jednocześnie działaniu temperatury (za pomocą wewnętrznego pieca, np. grafitowego) oraz ciśnienia gazu (w tym wypadku azotu). Istnieją dwa rodzaje procesu HIP. Pierwszy polegający na wstępnym spieczaniu próbki do gęstości względnej powyżej 90% a następnie dogęszczaniu w procesie HIP oraz drugi polegający na jednoetapowym procesie spiekania proszku (lub wypraski) zamkniętego w gazoszczelnej kapsule odwzorowującej kształt wyrobu gotowego. W niniejszej pracy zdecydowano się na pierwszy ze sposobów spiekania ciśnieniowego.

SŁOWA KLUCZOWE

azotek krzemu,
spiekanie w warunkach izostatycznych,
odporność na pękanie

KEYWORDS

silicon nitride, hot isostatic pressing, fracture toughness

Artur Ozieblo



Pracownik ICiMB, zastępca kierownika w Zakładzie Nanotechnologii. Absolwent Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej. Swoją aktywność zawodową skupia wokół zagadnień związanych z: ceramiką techniczną, kompozytami z udziałem fazy ceramicznej, charakteryzowaniem mikrostruktury i właściwościami materiałów oraz komercjalizacją wyników prac naukowych. Specjalizuje się w technikach: mikroskopii elektronowej wraz z mikroanalizą rentgenowską, fluorescencji rentgenowskiej oraz analizy termicznej.

a.ozieblo@icimb.pl

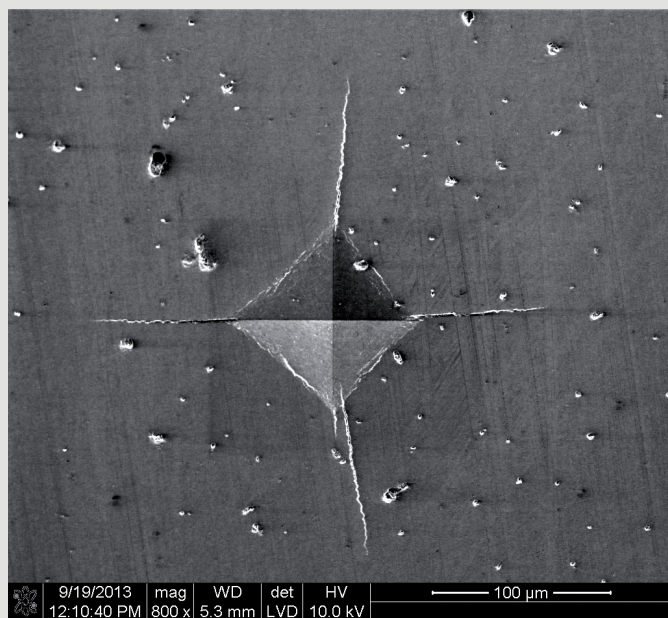
STRESZCZENIE

W pracy zbadano wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne materiałów otrzymanych z komercyjnie dostępnego azotku krzemu (Si_3N_4). Próbki azotkowe formowane metodą prasowania izostatycznego spiekano swobodnie w atmosferze azotu, następnie część próbek została poddana spiekaniu w warunkach ciśnienia izostatycznego (HIP). Dla obu serii próbek, różniących się procesem spiekania określono: gęstość pozorną, wytrzymałość na zginanie, twardość oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń. Na podstawie otrzymanych wyników badań przeprowadzono analizę porównawczą materiałów uzyskanych w różnych procesach technologicznych i określono wpływ rodzaju spiekania na właściwości materiału.

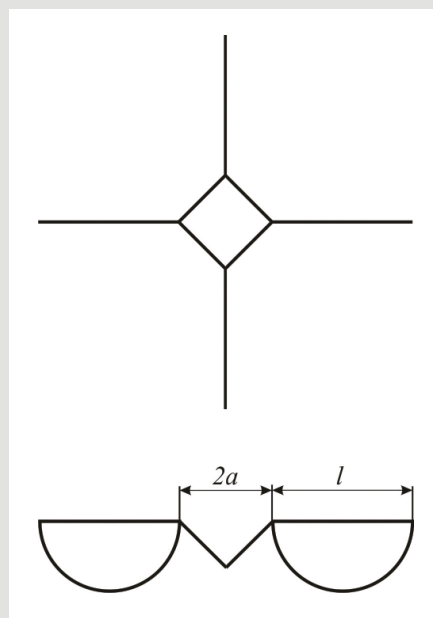
SUMMARY

Mechanical properties of silicon nitride (Si_3N_4) submitted to Hot Isostatic Pressing and pressureless sintering process – comparative analysis

In the presented paper mechanical properties of silicon nitride (Si_3N_4) material were studied. Silicon nitride samples were obtained from commercially available powder. Two paths of ceramic manufacturing were applied to obtain fully densified bodies. All of the samples were sintered in nitrogen in atmospheric pressure. Part of the samples were additionally subjected to Hot Isostatic Pressing (HIP). Apparent density, bending strength, Vickers hardness and fracture toughness were measured for the two set of samples, which differed in preparation path. The results were analyzed in order to estimate the influence of pressure assisted post-sintering (HIP process) on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride material.



a)



b)

Rys. 1. Odcisk wglębniaka Vickersa z pęknięciami: a) obraz SEM rzeczywistego odcisku w azotku krzemu (Si_3N_4), b) schemat odcisku z zaznaczonymi parametrami uwzględnianymi w obliczeniach K_{IC}

Materiał i sposób przygotowania próbek do badań

Materiał do badań stanowił azotek krzemu (Si_3N_4) firmy H.C. Starck w postaci granulatu („ready to press”) o nazwie handlowej „Amperpress Grade M”. Granulat oprócz spoiw organicznych, zawiera dodatki spiekalnicyz w ilości: 5% Al_2O_3 , 5% Y_2O_3 oraz 1% MgO (% wag.). Surowcem bazowym do wytwarzania granulatu jest azotek krzemu tej samej firmy o nazwie handlowej „Grade M11 HP” (HP – „high purity”). Materiał ten charakteryzuje się wysoką czystością chemiczną (zredukowana ilość domieszek pochodzenia metalicznego) oraz zawartością fazy $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ na poziomie nie niższym niż 99,95%. Rozwinięcie powierzchni tego azotku mierzone metodą BET mieści się w zakresie 12–15 m^2/g .

Do badań gęstości, twardości, krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_{IC}) przygotowano próbki (po 10 sztuk w serii) walcowe o wymiarach 10 × 10 mm. Do badań wytrzymałości na zginanie przygotowano próbki w kształcie belek o wymiarach ok. 6,3 × 6,3 × 70 mm (również po 10 sztuk w serii). Wszystkie próbki formowano metodą prasowania jednoosiowego przy ciśnieniu ok. 100 MPa, a następnie dogęszczano je izostatycznie pod ciśnieniem 200 MPa. Proces spiekania swobodnego prowadzono w atmosferze ochronnej azotu w temperaturze 1780°C. Czas przetrzymania izotermicznego w maksymalnej temperaturze wynosił 2 godziny.

Proces spiekania w warunkach ciśnienia izostatycznego (HIP) prowadzono na próbkach spiekanych swobodnie. Stosowano następujące parametry spiekania: maksymalna temperatura spiekania – 1780°C, ciśnienie azotu w maksymalnej temperaturze – 200 MPa, przetrzymanie izotermiczne w maksymalnej temperaturze – 60 min.

Metodyka badawcza

Gęstość pozorną próbek wyznaczono metodą ważenia hydrostatycznego (metoda Archimedes). Wytrzymałość na zginanie określono na próbkach nieobrabianych („as sintered”). Pomiar wytrzymałości na zginanie przeprowadzono metodą trójpunktową. W testach zastosowano maszynę do badań wytrzymałościowych LR10K

firmy Lloyd Instruments. Zakres stosowanych obciążeń wynosił 0–9500 N, a szybkość posuwu głowicy pomiarowej – 0,7 mm/min. Pomiar twardości wykonywano z użyciem twardościomierza Vickersa, firmy Leco model LV800. Stosowano nacisk 10 kG utrzymywany w trakcie pomiaru przez 10 s. Przed przystąpieniem do pomiaru powierzchnie próbek szlifowano i polerowano.

Do określenia krytycznego współczynnika intensywności naprężeń wykorzystano metodę opisaną przez Niiharę i pozostałych autorów w publikacji [3]. Metoda ta polega na pomiarze długości pęknięć inicjowanych wglębniakiem Vickersa i przy znanym module Younga oraz twardości, wyliczeniu współczynnika z zależności (1):

$$K_{IC} = 0,035 \left(\frac{l}{a} \right)^{-0,5} \left(\frac{H_V}{E\phi} \right)^{-0,4} \left(\frac{H_V a^{0,5}}{\phi} \right) \quad (1)$$

gdzie:

l – długość pęknięcia,

a – połowa przekątnej odcisku,

H_V – twardość,

E – moduł Younga,

ϕ – stała, dla ceramiki równa ≈ 3

Do wyznaczenia współczynnika K_{IC} wykorzystano analizę pęknięć, które dodatkowo spełniały warunek: $0,25 < l/a < 2,5$. Długość pęknięcia była mierzona w linii prostej od wierzchołka odcisku do wierzchołka pęknięcia.

Na rysunku 1. zamieszczono ilustrację typowego odcisku wglębniaka Vickersa oraz pęknięcia rozchodzące się od jego naroży.

Wyniki i dyskusja

W tabeli 1. zebrano wyniki pomiarów gęstości pozornej próbek azotku krzemu otrzymanych różnymi metodami spiekania.

Tabela 1. Wyniki pomiarów gęstość pozornej próbek azotku krzemu (Si_3N_4) spiekanych swobodnie (SS) oraz spiekanych w warunkach izostatycznych (HIP)

Lp.	Gęstość pozorna [g/cm^3]	
	SS	HIP
1	3,17	3,23
2	3,22	3,24
3	3,21	3,23
4	3,20	3,22
5	3,21	3,24
6	3,22	3,23
7	3,21	3,24
8	3,23	3,23
9	3,22	-
10	3,21	-
E	3,21	3,23
CV	0,005	0,002

CV – współczynnik zmienności liczony jako iloraz odchylenia standardowego i wartości średniej spiekanych swobodnie (SS) oraz spiekanych w warunkach izostatycznych (HIP), E – wartość średnia

Średnia wartość gęstości pozornej zmierzona dla próbek spiekanych swobodnie wynosi $3,21 \text{ g}/\text{cm}^3$. Powtórne spiekanie próbek w procesie HIP skutkuje wzrostem gęstości do poziomu $3,23 \text{ g}/\text{cm}^3$. Wartość współczynnika zmienności dla tej serii próbek jest dwukrotnie niższa niż dla próbek spiekanych swobodnie, co wskazuje lepszą powtarzalność fizycznych właściwości próbek poddanych procesowi HIP.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie zebrano w tabeli 2.

Tabela 2. Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie próbek azotku krzemu Si_3N_4 spiekanych swobodnie (SS) oraz spiekanych w warunkach izostatycznych (HIP)

Lp.	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	
	SS	HIP
1	634	409
2	493	406
3	577	412
4	505	380
5	602	326
6	496	338
7	513	424
8	365	365
9	617	394
10	410	381
E	521	383
CV	0,16	0,08

Średnia wartość wyników wytrzymałości na zginanie próbek spiekanych swobodnie wynosi $521 \pm 0,16 \text{ MPa}$. Biorąc pod uwagę dane dostępne w literaturze, dotyczące analogicznego materiału (750 MPa) [4], otrzymany rezultat należy uznać za zadowalający. Różnica pomiędzy wynikiem otrzymanym podczas badań w porównaniu z danymi literaturowymi może wynikać z faktu, iż w cytowanej pracy badania przeprowadzono na próbkach szlifowanych. Praktyka pokazuje, że, z uwagi na usunięcie powierzchniowych nieciągłości struktury, wpływających na wytrzymałość próbki, badania prowadzone na próbkach szlifowanych dają wartości wyższe w porównaniu z badaniami prowadzonymi na próbkach nieobrobionych. Na uwagę zasługuje fakt, że rozrzut wyników jest niewielki ($\text{CV} = 0,16$), a większość rezultatów lokuje się w zakresie $500\text{-}600 \text{ MPa}$. Zaledwie dwie próbki osiągnęły poziom znacząco niższy od średniej (365 i 410 MPa).

W przypadku próbek spiekanych w warunkach ciśnienia izostatycznego średnia wartość wytrzymałości na zginanie wynosi $383 \pm 0,08 \text{ MPa}$. Jest to wynik o połowę niższy od oczekiwanego i o ok. 25% niższy niż w przypadku próbek spiekanych swobodnie. Prawdopodobnie proces HIP wprowadza naprężenia do materiału i być może po tym procesie próbki należy odprężyć lub zmienić parametry spiekania.

Próbki poddane procesowi HIP cechują się znacząco mniejszym rozrzutem wartości, co znajduje potwierdzenie w wartości współczynnika zmienności ($\text{CV} = 0,08$). Wyniki pomiarów twardości wykonane metodą Vickersa zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki pomiarów twardości próbek azotku krzemu (Si_3N_4) spiekanych swobodnie (SS) oraz spiekanych w warunkach izostatycznych (HIP)

Lp.	Twardość HV10	
	SS	HIP
1	1403,4	1408,3
2	1380,5	1428,0
3	1385,0	1420,0
4	1388,9	1438,2
5	1371	1424,4
E	1385,8	1423,8
SD	8,6	10,9

Analiza pomiarów twardości wskazuje, że próbki spiekane w warunkach ciśnienia izostatycznego cechują się nieco wyższą twardością niż próbki spiekane swobodnie. Wartość średnia ich twardości wynosi 1424 jednostki Vickersa i jest o 40 (czyli ok. 3%) jednostek wyższa niż wartość średnia twardości próbek spiekanych swobodnie (1386 HV). Warto podkreślić, że pomiary w obu seriach próbek cechują się bardzo niskim rozrzutem wyników wyrażonym odchyleniem standardowym równym $8,6$ i $10,9$ (odpowiednio dla serii SS i HIP).

Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń obliczono na podstawie wzoru (1). Jako wartość modułu sprężystości podłużnej (Younga) przyjęto wartości średnie zmierzone w trakcie próby zginania trójpunktowego. Wynosiły one odpowiednio dla próbek spiekanych swobodnie oraz w warunkach ciśnienia izostatycznego 245 i 219 GPa . Dane do obliczeń oraz wyniki obliczeń zebrano w tabelach 4. i 5. oraz przedstawiono w formie graficznej na rysunku 2.

Obliczenia krytycznego współczynnika intensywności naprężeń (K_{IC}) pokazują, że azotek krzemu spiekany w warunkach ciśnienia izostatycznego jest bardziej odporny na kruche pękanie

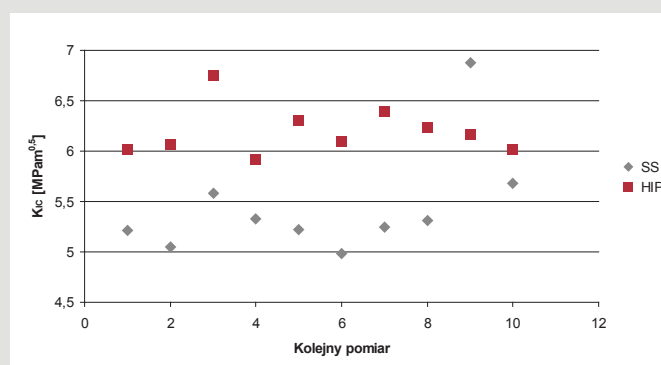
Rys. 2. Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń mierzony metodą inicjacji pęknięć wgłębnikiem Vickersa dla próbek Si_3N_4 spiekanych swobodnie (SS) i w warunkach ciśnienia izostatycznego (HIP)

Tabela 4. Wyniki kalkulacji krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{IC} próbek Si_3N_4 spiekanych swobodnie (SS)

Lp.	Twardość [GPa]	a [μ m]	l [μ m]	l/a	K_{IC} [MPam ^{0,5}]
1	13,8	57,60	75,90	1,32	5,21
2	13,8	57,35	80,15	1,40	5,05
3	13,5	58,65	67,25	1,15	5,58
4	13,5	57,25	70,25	1,23	5,33
5	13,6	58,25	76,25	1,31	5,22
6	13,6	57,45	81,55	1,42	4,98
7	13,6	57,15	72,85	1,27	5,25
8	13,6	58,40	74,10	1,27	5,31
9	13,4	59,60	45,40	0,76	6,88
10	13,4	56,70	60,30	1,06	5,68
E				1,22	5,45
CV				0,15	0,09

niż ten sam azotek spieczony swobodnie. Dla próbek spiekanych w warunkach ciśnienia izostatycznego średnia wartość współczynnika wynosi 6,19 MPam^{0,5}, a dla próbek spiekanych swobodnie 5,45 MPam^{0,5}. Podobnie jak w przypadku wyników wytrzymałości na zginanie, wartości K_{IC} próbek poddanych procesowi HIP cechują się znacznie mniejszym rozrzutem wyników. Współczynnik zmienności (CV) dla tej serii wynosi 0,04 i jest dwukrotnie niższy niż dla próbek spiekanych swobodnie (CV = 0,09). Wartości współczynnika K_{IC} uzyskane dla próbek spiekanych w warunkach ciśnienia izostatycznego należy uznać za zadowalające, ponieważ osiągają poziom bliski uzyskanemu przez autorów pracy [5], gdzie K_{IC} mieściło się w zakresie 7-10 MPam^{0,5}. Uzyskana wartość współczynnika K_{IC} odpowiada też wynikom dla ZrO₂ opisanym przez Pędzicha i pozostałych autorów [6], który uważany jest za materiał wyjątkowo odporny na kruche pęknięcie. W tej samej pracy autorzy prezentują wyniki pomiarów tegoż samego współczynnika dla próbek korundowych (wynik otrzymany przy analogicznych warunkach pomiarowych mieści się w przedziale 3–4 MPam^{0,5}).

Warto również przyjrzeć się stosunkowi długości pęknięcia do połowy przekątnej odcisku. W przypadku próbek spiekanych w warunkach ciśnienia izostatycznego wynosi on 0,88, podczas gdy dla próbek spiekanych swobodnie wynosi on 1,22. Oznacza to dwie rzeczy. Po pierwsze do obliczeń współczynnika K_{IC} użyliśmy dobrego wzoru. Kryterium proponowane przez Niiharę i pozostałych autorów [3] wymaga, aby stosunek l/a mieścił się w zakresie 0,25–2,5 a najlepiej nie przekraczał wartości 1,5. Po drugie, przy podobnej twardości obydwu materiałów (nawet nie znając modułów Younga) możemy powiedzieć, że materiał spiekany w warunkach ciśnienia izostatycznego cechuje się wyższą odpornością na kruche pęknięcie.

W przyszłości planowane są badania modułu Younga metodą ultradźwiękową w celu lepszego przybliżenia rzeczywistej wartości odporności na kruche pęknięcie.

Podsumowanie

W pracy przedstawiono wyniki badań próbek z azotku krzemu w celu określenia wpływu procesu spiekania w warunkach ciśnienia izostatycznego („Hot Isostatic Pressing” – HIP) na wybrane właściwości materiału.

Próbki otrzymane techniką HIP charakteryzowały się wyższą gęstością (3,23 g/cm³) w porównaniu z próbkami spiekanyymi swobodnie (3,21 g/cm³), co wynika z usunięcia szczątkowej porowatości w wyniku procesu wysokociśnieniowego. W wyniku lepszego zagęszczenia próbki poddawane procesowi HIP wykazują wyższą

Tabela 5. Wyniki kalkulacji krytycznego współczynnika intensywności naprężeń K_{IC} próbek Si_3N_4 spiekanych w warunkach izostatycznych (HIP)

Lp.	Twardość [GPa]	a [μ m]	l [μ m]	l/a	K_{IC} [MPam ^{0,5}]
1	13,8	58,5	55	0,94	6,02
2	13,8	56,25	50,25	0,89	6,06
3	13,5	57,2	42,6	0,74	6,75
4	13,5	56,75	54,7	0,96	5,91
5	13,6	57,1	48,4	0,85	6,30
6	13,6	57,15	51,85	0,91	6,09
7	13,6	56,4	46,6	0,83	6,39
8	13,6	57,15	50,35	0,88	6,23
9	13,4	56,8	50,2	0,88	6,16
10	13,4	57,3	53,7	0,94	6,01
E				0,88	6,19
CV				0,07	0,04

twardość i jednocześnie charakteryzują się lepszą powtarzalnością właściwości w populacji próbek.

Proces HIP wpływa również korzystnie na odporność na kruche pęknięcie, ponieważ krytyczny współczynnik intensywności naprężeń zmierzony dla próbek spiekanych ciśnieniowo jest o ponad 10% wyższy niż współczynnik wyznaczony dla próbek spiekanych swobodnie.

Jednocześnie zaobserwowano niekorzystny wpływ procesu HIP na odporność na zginanie próbek z azotku krzemu. Powodem tego zjawiska mogą być niejednorodności struktury i pojawiające się naprężenia w objętości materiału wprowadzone podczas procesu spiekania w warunkach ciśnienia izostatycznego.

Otrzymane wyniki wskazują, iż proces spiekania w warunkach ciśnienia izostatycznego powoduje lepsze zagęszczenie i polepszenie niektórych właściwości mechanicznych wyrobów z azotku krzemu, co potencjalnie może pomóc w poszerzeniu obszaru zastosowań tego materiału. Jednocześnie niezbędne jest opracowanie metody odprężania próbek lub optymalizacja parametrów spiekania w celu zwiększenia niwelacji naprężeń pojawiających się w objętości materiału.

Praca została wykonana w ramach zadania statutowego ICiMB pt. *Analiza mikrostruktury i właściwości mechanicznych wyrobów z tworzywa azotkowego (Si_3N_4) wytwarzanych w procesie spiekania izostatycznego w Zakładzie Nanotechnologii.*

LITERATURA

- [1] <http://www.ceramtec.com/ceramic-materials/silicon-nitride/>
- [2] <http://global.kyocera.com/fcworld/charact/heat/thermalcond.html>
- [3] Niihara K., Morena R., Hasselman D.P.H.: Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios. *Journal of Material Science Letters* 1982, 1, 13-16
- [4] Berroth K.: Silicon Nitride Ceramics for Structural Components in Aviation and Space. *Ceramic Forum International*. 11-12/2012 17-20
- [5] Becher P.F. et al.: Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: I, Effects of grain Size and Shape, *Journal of American Ceramic Society*, 81 (1998) 2821–2830.
- [6] Pędzich Z. et al.: Twardość Vickersa i odporność na kruche pęknięcie wybranych kompozytów ceramicznych. *Kompozyty (Composites)* 3 (2003), 296-300