

Dariusz Zientara¹, Jerzy Lis²

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Katedra Ceramiki Specjalnej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

KOMPOZYTY AlN-AION OTRZYMYWANE METODĄ SPALANIA

Samorozwijająca się synteza wysokotemperaturowa SHS umożliwia otrzymywanie proszków, związków i faz ceramicznych, aktywnych w toku spiekania. Obserwacje te potwierdzają badania nad syntezą kompozytowych proszków w układzie AlN-AION. Badania strukturalne proszków oraz tworzyw spieczonych skłaniają do wniosku, że przyczyną wysokiej aktywności w spiekaniu proszków otrzymanych techniką SHS są zaburzenia strukturalne i niejednorodności w skali atomowej, będące skutkiem syntezy biegnącej w warunkach wysokich gradientów termicznych i chemicznych.

AlN-AION COMPOSITES OBTAINED BY COMBUSTION METHOD

The pseudobinary system AlN-Al₂O₃(AION) contains materials interesting as structure, functional and refractory ceramics (Fig. 1). In the present investigations, the SHS technique was tested in preparation of sinterable oxynitride powders for their following densification into composite AION-Al₂O₃ polycrystals. The starting mixtures of aluminium and alumina powders were blended according to an appropriate final AlN-Al₂O₃ compositions with AlN content above 50 mole %. The powders were SHS processed according described procedure by combustion in nitrogen (Fig. 2). XRD investigations show that the combustion products were composed of AION as a major phase with some amount of AlN. The compositions differ from these expected by the phase diagram, what suggests non-equilibrium character of the SHS products. The powders were hot pressed in nitrogen atmosphere under 25 MPa axial pressure. An example of phase composition of materials before and after densification (composition 70% AlN-30% Al₂O₃) is presented in Fig. 3. It can be generally noticed, that during hot-temperature densification the SHS powders transform creating new compositions with increased AlN content close to those expected according to the phase diagram.

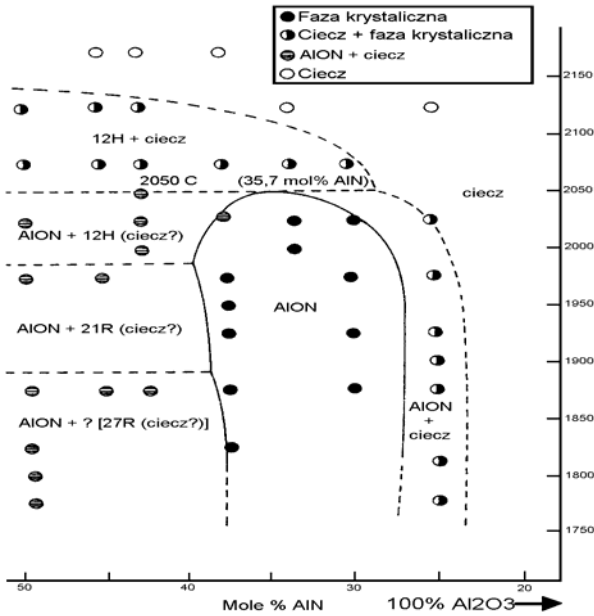
The SHS derived powders had high sinterability. SEM investigations confirmed the materials of high densities with fine grains and uniform phase distribution. The mechanical and refractory properties are promising, they look higher than the analogous for composites prepared using reactive sintering.

WPROWADZENIE

Tworzywa ceramiczne w układzie Al-O-N prezentują szereg korzystnych właściwości (łączy w sobie cechy korundu i azotku glinu). W trójskładnikowym układzie Al-O-N (rys.1) [4] istnieje jeden związek o stechiometrycznym składzie Al₂₃O₂₇N₅ (5AlN·9Al₂O₃). W obszarach o składzie różniącym się od przytoczonego powyżej wzoru stechiometrycznego synteza SHS pozwala otrzymać proszki kompozytowe AlN-AION. Przedmiotem badań niniejszej pracy były kompozyty zawierające w swym składzie Al₂O₃ w ilości do 30% wag. W tym zakresie składów w tworzywach kompozytowych fazą dominującą (osnową) winien być azotek glinu, natomiast fazą zdyspergowaną AION. Tworzywa tego typu posiadają lepsze od faz składowych właściwości mechaniczne i elektryczne. Otwiera to zakres przyszłych zastosowań tych tworzyw w grupie ceramicznych materiałów konstrukcyjnych. Na drodze do opanowania techniki wytwarzania tworzyw kompozytowych w układzie Al-O-N stają bariery technologiczne. Podstawowym problemem jest opanowanie techniki wytwarzania proszków kompozytowych o stabilnych i powtarzalnych właściwościach. Informacje literaturowe [3, 4, 9-11]

dotyczące reakcji syntezy i właściwości fazy AION-owej, wskazują na energochłonność i czasochłonność syntezy (24 godziny syntezy w temperaturze 1200÷1900°C). W niniejszej pracy zastosowano technikę spalania filtracyjnego w warunkach samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS [1, 2, 5]. Metoda ta polega na wykorzystaniu ciepła wydzielanego w toku reakcji egzotermicznej do samoogrzania się układu do wysokich temperatur i stworzenia specyficznych warunków syntezy chemicznej. Atrakcyjność tej metody polega m.in. na zdolności samosterowania się i w ten sposób ustalania się równowagi pomiędzy procesem syntezy i rozkładu, co zapewnia powtarzalność warunków syntezy. Jedną z najważniejszych zalet tej metody jest jej energooszczędność. Atrakcyjność techniki SHS do wytwarzania tworzyw polega na dużej różnorodności możliwych do otrzymania związków i form materiałów, np.: węgliki (SiC, TiC, Ti₃SiC₂ i in.) [2, 5], borki (TiB, TiB₂ i in.) [1], azotki (AlN, Si₃N₄, sialony) [1, 6], związki międzymetaliczne (TiAl, ZrAl) [1], tlenki (BaTiO₃, YAlO₃) [1], kompozyty (WC-Co, TiB₂-Ti, Si₃N₄-SiC, SiC-C, SiC-Al₂O₃, Al₂O₃-AlN) [7].

¹ mgr inż., ² dr hab. inż., prof. AGH



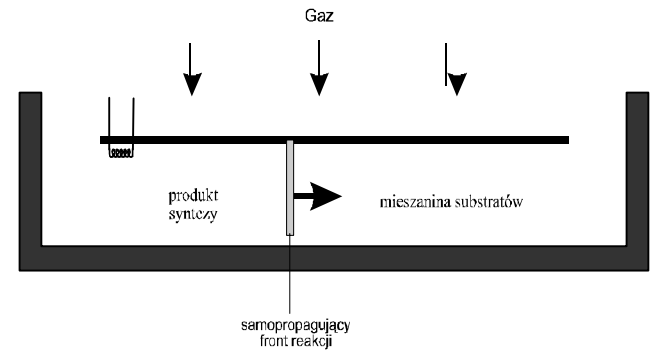
Rys. 1. Fragment diagramu fazowego w układzie AlN-Al₂O₃
 Fig. 1. Part of the AlN-Al₂O₃ phase diagram

Uzyskane w wyniku syntezy proszki kompozytowe przetworzono zgodnie z technologią ceramiczną potrzebną do wytworzenia gęstych spieków, których użyto do badań określających właściwości tworzyw, lecz przede wszystkim do badań strukturalnych. Celem tych operacji było poszukiwanie wyjaśnienia aktywności proszków otrzymanych z użytego spiekaniu.

PROCEDURA EKSPERYMENTALNA

Do otrzymania proszków tworzyw I w układzie Al-O-N zastosowano następną proszek azotku glinu AlN otrzymany w drodze SHS (powierzchnia właściwa 4 m²/g, czystość chemiczna > 98,5%), komercyjny glin Al₂O₃ (ALCOA, USA, powierzchnia 7 m²/g, średnia arytmetyczna wielkość cząstek 0,5 μm, czystość chemiczna > 99,8%), odpad z Huty Skawina. Substraty w odpowiednich proporcjach i homogenizowano w młynie kulowym przez 12 godzin i wprowadzono do komory reakcyjnej (rynek) z żelaznym złożem. Wnętrze komory odpowiednio napełniono azotem. Operację tę powtórzono dwukrotnie w celu dokładnego usunięcia tlenku glinu. Zapłon reakcji inicjowano za pomocą ratury wykonanej z drutu molibdenowego. ratury front reakcji, inicjowany w je spontanicznie propagował przez całe złożo syntezy skruszono, a następnie zmielono do żądanego uziarnienia. Identyfikacji faz nych produktów syntezy SHS dokonano

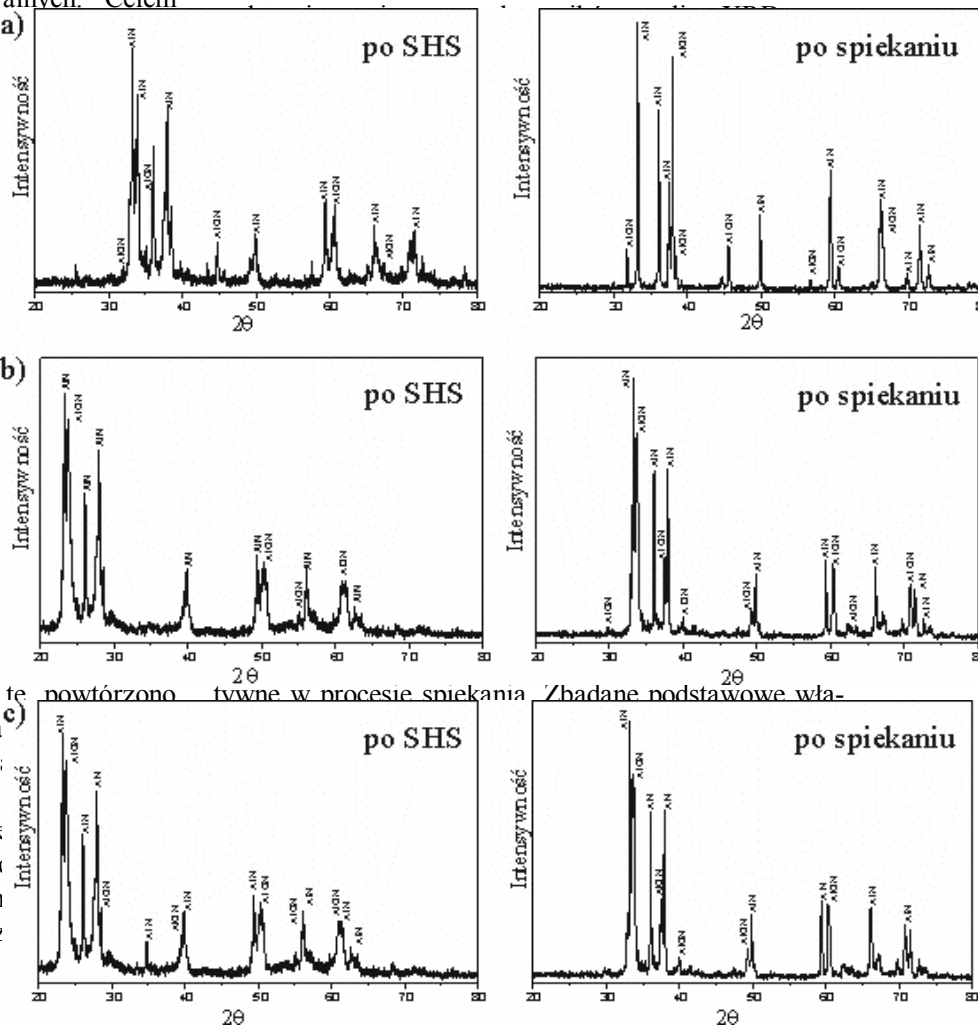
tody XRD. Testy spiekania prowadzono techniką prasowania na gorąco w temperaturze 1950°C w atmosferze azotu. Skład fazowy spieków zbadano również z wykorzystaniem metody XRD.



Rys. 2. Schemat układu do spalania filtracyjnego
 Fig. 2. Diagram of reaction bed for powder synthesis by filtration combustion technique

WYNIKI

Jak wspomniano, celem autorów było otrzymanie kompozytowych proszków w układzie Al-O-N drogą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS. Rentgenogramy otrzymanych próbek (po syntezie SHS i po spiekaniu) przedstawiono na rysunku 3. Na



Zbadane podstawowe właściwości w procesie spiekania

Można stwierdzić, że proszki otrzymane drogą SHS charakteryzują się wysoką spiekalnością, której przyczyn należy szukać w zdefektowaniu struktur otrzymanych proszków. Właściwości mechaniczne otrzymanych kompozytów zdają się być wyższe niż w przypadku analogicznych kompozytów wytworzonych w wyniku reakcyjnego spiekania [8].

LITERATURA

- [1] Lis J., Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Polski Biuletyn Ceramiczny 6, Ceramika 44, Kraków 1994.
- [2] Stobierski L., Polskie Towarzystwo Ceramiczne, Polski Biuletyn Ceramiczny 6, Ceramika 48, Kraków 1996.
- [3] Kim Y.W., Park B.H., Park H.C., Lee Y.B., Oh K.D., Riley F., British Ceramic Trans. 1998, 97, 3, 97-104.
- [4] McCauley J.W., Corbin N.D., J. Am. Ceramic Soc. 1979, 62, 9-10, 476-479.
- [5] Lis J., Miyamoto Y., Pampuch R., Tanihata K., Mater. Lett. 1995, 22, 163-168.
- [6] Lis J., Majorowski S., Hlavacek V., Puszyński J.A., Adv. in Science and Tech. 3B, ed. P. Vincenzini, Techna Srl, Faenza 1995.
- [7] Kata D., Lis J., Ceramic Arch. Metall. 1997, 42, 2, 133-141.
- [8] Lis J., Kata D., Zientara D., Inter. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis 1999, 8, 3, 345-352.
- [9] Graham E.K., Munly W.C., McCauley J.W., Corbin N.D., J. Am. Ceramic Soc. 1988, 71, 10, 1988, 807-812.
- [10] Lepkova D., Yoleva A., Pavlova, Surnev L.B., Interceram 1996, 45, 2, 87-89.
- [11] Goeriot-Launay D., Goeriot P., Thevenot E., Carry C., J. Mater. Sci. 1992, 27, 19, 358-364.

Recenzent
Marcin Leonowicz

Rys. 3. Rentgenogramy otrzymanych próbek po syntezie SHS i po spiekanii: a) 70%AlN-30%Al₂O₃, b) 75%AlN-25%Al₂O₃, c) 80%AlN-20%Al₂O₃
Fig. 3. XRD pattern of samples obtained after SHS and after sintering: a) 70%AlN-30%Al₂O₃, b) 75%AlN-25%Al₂O₃, c) 80%AlN-20%Al₂O₃