

Korszerű nitrid kerámiák előállítására és vizsgálata

Preparation and characterization of advanced nitride ceramics

Dr. BALÁZSI Csaba, Dr. FURKO Mónika, Dr. BALÁZSI Katalin

Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet,
Eötvös Loránd Kutatási Hálózat, 1121, Budapest, Konkoly-Thege út 29-33,
Tel: +3613922249, E-mail: balazsi.csaba@energia.mta.hu

Kivonat

A kutatás során újszerű, mechanikailag robusztus kerámia-grafén multifunkcionális nanokompozitokat állítottunk elő. Az új, többrétegű nanokompozitok a hagyományos portechológián (örlés és szinterelés) alapuló optimalizált mikroszerkezetekkel jellemezhetők, és előnyösebb multifunkcionális tulajdonságokkal rendelkeznek az eddig előállított funkcionális kerámiákhoz képest. A többrétegű kerámia-grafén nanokompozitok szerkezeti, mechanikai és funkcionális tulajdonságainak optimalizálását a kísérleti paraméterek, az összetétel és szerkezet szisztematikus vizsgálata alapján végeztük el. A kéziratban a többrétegű kerámia-grafén nanokompozitok előállítását, szerkezeti és mechanikai tulajdonságainak összefüggéseit tárgyaljuk.

Abstract

In this study we produced new, mechanically robust ceramic-graphene multifunctional nanocomposites. The new multilayer nanocomposites are characterized by optimized microstructures based on traditional powder technology (grinding and sintering) and have more advantageous multifunctional properties compared to the functional ceramics produced so far. The optimization of the structural, mechanical and functional properties of the multilayer ceramic-graphene nanocomposites was performed based on the systematic investigation of the experimental parameters, composition and structure. In this work we discuss the fabrication of multilayer ceramic-graphene nanocomposites and the relationships between their structural and mechanical properties.

Kulcsszavak: layered silicon nitride, ceramics, powder technology, sintering

1. BEVEZETÉS

A többrétegű kerámia kompozitok kétféle anyagminőségű kerámiából állnak. Ezek a kerámiák egymásban oldhatatlan részekből tevődnek össze és szimmetrikusan egymásra épülő rétegekből állnak [1]. Ezeket az anyagokat többrétegű, gyenge határfelülettel vagy éppen erős interfésszel rendelkező kompozitokként ismerjük. Réteges kerámia alapú kompozitokat állítottak elő Clegg és munkatársai [2]. Nagyon vékony grafitrétegek segítségével gyenge interfészeket illesztettek be a szilícium-karbid lemezek közé, és így olyan kompozitot kaptak, amelynek javultak törési tulajdonságai. A műszaki kerámiák - úgymint a szilícium-nitrid (Si_3N_4) vagy szilícium-karbid (SiC) – fő jellemzői a kiváló mechanikai és kémiai tulajdonságaik és magas hőmérsékleten való alkalmazhatóságuk. Ugyanakkor a Si_3N_4 az egyik legígéretesebb szerkezeti kerámia, mivel számos más előnyös tulajdonsággal is rendelkezik, például kiváló hőszokkállósággal, jó tribológiai és kopási tulajdonságokkal [3-5]. A szilícium-nitrid kerámiák mechanikai tulajdonságai nagymértékben függenek az előállítás, így az örlés, préselés és nagynyomású gázsinterelés során kialakuló mikrostruktúrájuktól [6-8]. A kerámia mechanikai tulajdonságai úgynevezett szívósságot növelő, erősítő anyagok adalékolásával javíthatók. Így például a cirkónium-dioxid (ZrO_2), mint a kerámia mátrix másik összetevője, a fázisátalakulással szívósságot növelő (transformation toughening) hatás következtében nagyon nagy szívósságot képes elérni [9-12]. Balázi és munkatársai többfalú szén nanocsöveket [13] és többrétegű grafént [14] használtak erősítő fázisként a Si_3N_4 kerámiákban. Az ilyen típusú grafén-származékokat grafitporból állították elő nagy hatékonyságú attritor örléssel, és több rétegű, legfeljebb 40 nm vastagságú 2D grafén lemezekből épültek fel [14]. Rincón és munkatársai grafén-oxiddal vagy szén nanoszálakkal erősített alumínium-cirkónium-oxid kompozitok mechanikai tulajdonságait és elektromos vezetőképességét tanulmányozták [15]. Mechanikai tulajdonságaik mérsékelten változtak a keménység enyhe csökkenésével és a kompozitok törésállósága kissé növekedett. A szendvics-szerű vagy réteges kerámia a monolit kerámia

lehetséges helyettesítője lehet, a kiváló tulajdonságai miatt a legkülönbözőbb alkalmazásokban. Ezeket a kerámiákat a magas hőmérsékleten is kiváló hajlítószilárdságuk, az ultramagas hőmérsékleteken is kiváló ablációs és ütésállóságuk miatt használhatják hőszerkezeti anyagokként, repülőipari, autóiipari vagy éppen orvosi biológiai alkalmazásokban a monolit kerámia helyettesítőjeként [16, 17]. Kísérleti munkánk során 5 és 30 tömeg% többrétegű grafént tartalmazó 5 illetve 7 rétegű Si_3N_4 laminált kerámia kompozitokat állítottunk elő meleg izosztatikus préseléssel (HIP). Vizsgáltuk a grafén adalékolás homogenitását valamint az alacsonyabb és magasabb graféntartalmú rétegek szerkezetének és helyzetének a végső mechanikai tulajdonságokra gyakorolt hatását.

2. KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1. Kerámia porkeverék készítése és szinterelése

Mátrixanyagként kereskedelmi forgalomban kapható alfa-szilícium-nitrid port ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, UBE Corp. Japán) használtunk. 90 tömeg% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 4 tömeg% Al_2O_3 (Alcoa, A16) és 6 tömeg% Y_2O_3 (HC Starck, C) tartalmú alappor keveréket cirkóniumoxid keverőkorongokkal és ZrO_2 őrlőgolyókkal (1 mm), 750 cm^3 -es cirkónium-oxid tartályban őrltük (Union Process, 01-HD/HDDM). A rendkívül hatékony őrlési eljárást nagy fordulatszámmal, 3000 fordulat/perc, 5 órán át etanolban hajtottuk végre. Az őrlési eljárás során cirkónium-oxid részecskéket építettünk be a Si_3N_4 alapú mátrixba, amelyek a cirkónium-oxid golyók ellenőrzött kopásából származtak. A grafént a keverési folyamat kezdetén két koncentrációban adtuk a porelegyhez 5 tömeg% és 30 tömeg%-ban. A meleg izosztatikus préselést (HIP) nitrogén atmoszférában $1700\text{ }^\circ\text{C}$ -on, 20 MPa gáznyomáson, 3 óra hőntartással végeztük.

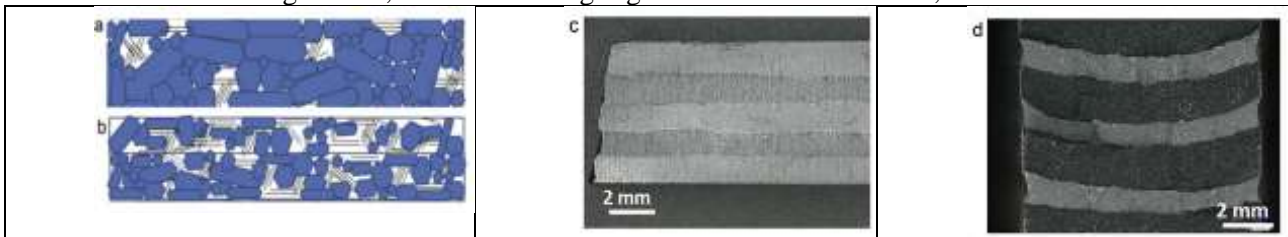
2.2. Minták minősítése

A szinterelt minták sűrűségét Archimédész módszerrel határoztuk meg. A szinterelt minták töretfelületeinek morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM / FIB Carl Zeiss 1540XB) 5 kV gyorsító feszültség segítségével vizsgáltuk. A mechanikai tulajdonságokat, a hajlító szilárdságot 3- és 4-pontos töréstesztekkel, 10 kN nyomófejű Intron 5966 készülék segítségével határoztuk meg.

3. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSÜK

3.1. Szerkezeti jellemzők

A referencia és a réteges szendvicsszerkezet vázlatos modelljét és az előállított 5 rétegű, illetve 7 rétegű kompozitokat az 1. ábra mutatja be. Az egyes kerámia rétegek átlagos vastagsága 30 tömeg% grafént tartalmazó laminált rétegben $\sim 1,3\text{ mm}$ és 5 tömeg% graféntartalom mellett $\sim 0,8\text{ mm}$ volt.



1. ábra. A referencia vázlatos modellje (a-5 tömeg% grafén, b-30 tömeg% grafén) és szinterelt laminált szendvicsszerkezet 5 rétegű (c), illetve 7 rétegű (d) kompozitok.

A többrétegű kerámiák előállításánál gyakran előfordul, hogy a kerámia rétegek nem kellően szinterelődnek illetve illeszkednek egymáshoz, elsősorban a gyenge interfésszel jellemzett kompozitok esetében [1]. A Si_3N_4 alapú kompozitok esetében a szintereléshez használt oxidadalékok megelőzik ezt a problémát. Másrészt a multiréteg hasonló alrétegekből áll, csak a graféntartalom különbözik. A hosszú szinterelési folyamat (3 óra) alatt a helyileg agglomerálódott grafén miatt a szinterelés nem volt teljes, míg a Si_3N_4 alapú mátrix jól szinterelődött. Ezt a megfigyelést a sűrűségmérések is alátámasztották (1. táblázat).

1. táblázat: A referencia minták és szinterelt laminált 5 rétegű, illetve 7 rétegű kompozitok sűrűsége.

Minta	$\rho_{\text{látszólagos}} / \text{gcm}^{-3}$	$\rho_{\text{valós}} / \text{gcm}^{-3}$	$\sim \phi / \%*$
Ref. 1, 5 tömeg% grafén	2,70	3,78	38
Ref. 2, 30 tömeg% grafén	1,84	3,50	66
Laminált 5 rétegű	2,01	3,59	61
Laminált 7 rétegű	1,99	3,60	62

*átlag sűrűséből számítva.

A minták porozitását az alábbi egyenlet segítségével számítottuk:

$$\phi = \frac{\rho_{\text{valós}} - \rho_{\text{látszólagos}}}{\rho_{\text{valós}} - \rho_{\text{foly.}}} * 100, \text{ where } \rho_{\text{foly.}} = 0,997 \text{ g/cm}^3. \quad (1)$$

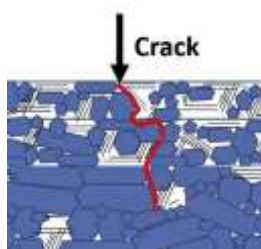
3.2. Mechanikai jellemzők

A referencia, 5 és 7 rétegű szendvicsszerkezetek 3 és 4 pontos hajlítási szilárdságát mutatja be a 2. táblázat. A monolitikus β - Si_3N_4 minták $\sim 549 \pm 23$ MPa 3 pontos hajlítási szilárdságot mutattak [14]. Az irodalomban a $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ kompozitok törési szívóssága 5,8-ról 7,1 MPa $\text{m}^{1/2}$ -re nőtt a ZrO_2 tartalom növekedésével, ami értelmezhető a β - Si_3N_4 in situ képződése és a feszültség hatására végbemenő ZrO_2 tetragonális-monoklinikus transzformáció szívóssági mechanizmussal [12].

2. táblázat: A referencia minták és szinterelt laminált 5 rétegű, illetve 7 rétegű kompozitok hajlító szilárdsága.

Minta	3 pontos hajlítási szilárdság (MPa)	4 pontos hajlítási szilárdság (MPa)
Ref. 1, 5 tömeg% grafén	264 ± 18	212 ± 13
Ref. 2, 30 tömeg% grafén	35 ± 3	25 ± 3
Laminált 5 rétegű	38 ± 4	24 ± 3
Laminált 7 rétegű	32 ± 3	26 ± 2

A szintereléssel készített szendvicsszerkezetek hajlítószilárdsága viszonylag alacsonyabb értékeket mutatott (2. táblázat). Hibahatáron belül azonosnak tekinthetőek az 5 és 7 rétegű kompozitok hajlító szilárdsági értékei. Mindkét esetben a 3 pontos hajlítási szilárdság magasabb értékeket mutatott (~ 35 MPa) összehasonlítva a 4 pontos hajlítási szilárdságokkal (~ 25 MPa).



2. ábra. A repedés terjedésének mechanizmusa a vizsgált kompozitokban

A 30 tömeg% grafén adagolás megnövekedett porozitási értékeket okozott a rétegekben és káros hatással volt a szilárdság értékekre. Végül nem a rétegek száma, hanem a porozitás mértéke határozta meg a végső mechanikai tulajdonságokat. A grafén 5 és 30 tömeg%-os adagolása és a metastabil ZrO_2 fontos szerepet játszik a kompozitokban megfigyelt repedés terjedésében és a törési mechanizmusban. A repedés terjedésének javasolt mechanizmusa a 2. ábrán látható. A pirossal jelzett repedés vonala a szemcseközi fázisokon halad végig, tehát a törés nem transzkristallin, nem a szilíciumnitrid szemcséken keresztül halad, hanem inkább interkristallin jellegű.

4. KONKLÚZIÓ

A kutatás során újszerű, réteges kerámia-grafén nanokompozitokat állítottunk elő. A réteges, grafénnal adalékolt kompozitok összetétele és szerkezete döntő hatást gyakorolt a kompozitok végső mechanikai tulajdonságaira.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatómunkát a FLAG-ERA, NK-FIH NN 127723 "Többfunkciós kerámia-grafén vastag rétegek fejlesztése új feltörekvő alkalmazásokhoz" és az „ALON kerámiák környezetkímélő előállítására és vizsgálatára” NKFI-129976 NNE projekt támogatta.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] Minatto, et al., Multilayered ceramic composites – review, *Adv. Appl. Ceram.* 114 (3) (2015).
- [2] W.J. Clegg, K. Kendall, et al., A simple way to make tough ceramics, *Nature* 347 (1990) 455–457.
- [3] S. Hampshire, Silicon nitride ceramics — review of structure, processing and properties, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 24 (2007) 43–50.
- [4] F.L. Riley, Silicon nitride and related materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2004) 245–265.
- [5] K. Watanabe, A. Takahashi, Thermal shock-resistant silicon nitride sintered material. US Patent, 1992, US 5118644A, NKG INSULATORS, LTD., Japan.
- [6] P.F. Becher, et al., Using micr. to attack the brittle nature of silicon nitride cer., *MRS Bull.* 20 (1995) 23–27.
- [7] C.-W. Li, S.-C. Lui, G. Goldacker, Relation between strength, microstructure and grain-bridging characteristics in in situ reinforced silicon nitride, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 449–459.
- [8] M. Mitomo, et al., Microstructural design and control of silicon nitride ceramics, *MRS Bull.* 20 (1995) 38–41.
- [9] PR Rauta, et al., Phase transf. of ZrO₂ nanoparticles produced from zircon, *Phase Transitions*, 85:1-2, 13-26.
- [10] R. Stevens, Engineering Properties of Zirconia, in: *Engineering Materials Handbook, Ceramics and Glasses*, ASM International, 1991, p. 775.
- [11] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting, Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride, *Biomater. Sci.* 22 (1987) 3041.
- [12] A. Sayyadi-Shahraki, S. Mahdi Rafiaei, S. Ghadami, Khan A. Nekouee, Densification and mechanical properties of spark plasma sintered Si₃N₄/ZrO₂ nano-composites, *J. Alloys. Compd.* 776 (2019) 798–806.
- [13] C. Balázs, et al., Prep. and char. of carbone nanotube reinforced silicon nitride comp., *Mat. Sci. & Eng. C* 23 (6-8) (2003) 1133–1137.
- [14] P. Kun, O. Tapasztó, F. Wéber, C. Balázs, Determination of structural and mechanical properties of multilayer graphene added silicon nitride-based composites, *Ceram. Int.* 38 (1) (2012) 211–216.
- [15] A. Rincón, A.S.A. Chinelatto, R. Moreno, Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1819–1827.
- [16] Laifei Cheng, et al., Structure design, fabrication, properties of laminated ceramics: a review, *Int. J. of Lightweight Materials and Manufacture* 1 (3) (2018) 126–141.
- [17] R. Bermejo, L. Ceseracciu, L. Llanes, M. Anglada, Fracture of layered ceramics, *Key Eng. Mater.* 409 (2009) 94–106.