ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Małgorzata SOPICKA-LIZER

CERAMIKA SIALONOWA Z PROSZKU OTRZYMYWANEGO KARBOTERMICZNIE -FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY WYTWARZANIA I WŁASNOŚCI





GLIWICE 2000

POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE Nr 1455

7.3353

Małgorzata SOPICKA-LIZER

CERAMIKA SIALONOWA Z PROSZKU OTRZYMYWANEGO KARBOTERMICZNIE -FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY WYTWARZANIA I WŁASNOŚCI

2 alternative la accession and an article international and an article international and a second and a second at 215 CD -0 A second and a second and a

d and a second se

Gliwice

OPINIODAWCY

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Haberko Prof. dr hab. inż. Jerzy Tomeczek

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR DZIAŁU

REDAKTOR NACZELNY - Prof. dr hab. Zygmunt Kleszczewski - Dr hab. inż. Stanisław Serkowski Profesor Politechniki Śląskiej

SEKRETARZ REDAKCJI – Mgr Elżbieta Lesko

REDAKCJA Mgr Anna Błażkiewicz

REDAKCJA TECHNICZNA Alicja Nowacka

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0324-802X

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej ul. Akademicka 5 44-100 Gliwice tel./fax (0-32) 237-13-81 Dział Sprzedaży i Reklamy (0-32) 237-18-48

> www.wydawnictwo.polsl.gliwice.pl wydawnictwo@polsl.gliwice.pl

Nakl. 110+83 Ark. wyd. 11 Ark. druk. 9,5 Papier offset. kl. III 70 x 100, 80 g Podpis. do druku 25.04.2000 r. Druk ukończ. w maju 2000 r. Oddane do druku 25.04.2000 r.

Fotokopie, druk i oprawę wykonał "ROLEK", Gliwice, ul. Kazimierza Wielkiego 4

262100

Pamięci Rodziców
poświęcam tę pracę

Contractor (Contractor)

and the second s

and the second se

-

and the second se

stational country's

participation of a second second second

N. CONTRACTOR

SPIS TREŚCI

1.WSTĘP	9
1.1.Wprowadzenie	9
1.2. Cel pracy	10
2. STUDIUM ZAGADNIENIA	12
2.1. Układ Si-Al-O-N	12
2.2. Ceramika sialonowa: aktualny stan i perspektywy rozwoju	23
2.3. Metody otrzymywania i właściwości ceramiki β-sialonowej	29
2.4. Redukcja karbotermiczna w zastosowaniu do otrzymywania	
β-sialonu	34
2.4.1. Mechanizm chemiczny reakcji	34
2.4.2. Parametry kinetyczne reakcji azotowania karbotermicznego	36
2.4.3. Makrokinetyczny model reakcji	41
2.5. Podsumowanie aktualnego stanu wiedzy	42
3. ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY	44
	4
4.BADANIA WŁASNE	46
4.1. Zakres i program realizacji pracy	46
4.2. Warunki procesu redukcji karbotermicznej	47
4.2.1. Analiza termodynamiczna trwałości faz w układzie Si-Al-O-N-C	47

4.2.2. Urządzenia i materiały użyte w redukcji karbotermicznej	55
4.2.3. Przygotowanie materiału do redukcji	58
4.2.4. Określenie wpływu parametrów reakcji na skład fazowy	
produktu	61
4.2.4.1. Wpływ temperatury na przebieg reakcji	61
4.2.4.2. Kinetyka redukcji i azotowania w 1450° C	70
4.2.4.3. Rola gazowych reagentów w redukcji karbotermicznej	
i azotowaniu	85
4.2.5. Model procesu azotowania w układzie SiO2-Al2O3-C	95
4.3. Otrzymywanie spieków β -sialonowych	100
4.3.1. Preparatyka spieków sialonowych	100
4.3.2. Właściwości spiekanej ceramiki sialonowej	101
4.4. Stabilność ceramiki sialonowej	107
4.4.1. Lotność par w układzie Si-Al-O-N-C	107
4.4.2. Trwałość ceramiki β-sialonowej podczas wygrzewania	
w azocie	111
4.4.3. Odporność ceramiki β-sialonowej w środowisku powietrza	118
4.4.4. Badania nad kinetyką utleniania ceramiki β -sialonowej	122
5. PODSUMOWANIE	132
6. WNIOSKI	135
LITERATURA	137
STRESZCZENIA	150

CONTENTS

ι.	INTRODUCTION	9
	1.1 General introduction	9
	1.2 Objectives	10
2.	LITERATURE REVIEW	12
	2.1 The Si-Al-O-N system	12
	2.2 Sialon ceramics: the state of art and the perspective	
	of development	23
	2.3 Methods of preparation and properties of β -sialon ceramics	29
	2.4 Carbothermal reduction as a method of β -siaion production	34
	2.4.1 A chemical mechanism of the reaction	34
	2.4.2 Kinetic parameters of the carbothermal nitridation reaction	36
	2.4.3 The macrokinetic model of the reaction	41
	2.5 Summary	42
3.	ASSUMPTIONS AND SCOPE OF THE THESIS	44
4.	EXPERIMENTAL SECTION	46
	4.1 The outline of the work	46
	4.2 Parameters of carbothermal reduction	47
	4.2.1 Thermodynamics and phases stability in the Si-Al-O-N-C system	47
	4.2.2 Equipment and materials for carbothermal reduction	55

4.2.3 Experimental procedures of materials preparation	58
4.2.4 On the role of the reaction parameters on the phase composition .	. 61
4.2.4.1. The influence of temperature on the reaction	61
4.2.4.2. The kinetic of the reduction and nitridation at 1450°C	70
4.2.4.3. On the role of gaseous reactants in carbothermal reduction and nitridation	85
4.2.5 Model of nitridation in the SiO_2 - Al_2O_3 - C system	95
4.3 β -sialon ceramics	100
4.3.1 Experimental details of ceramic preparation	100
4.3.2 Properties of β -sialon ceramic	101
4.4 Thermal stability of sialon ceramics	107
4.4.1 Volatility diagrams in the Si-Al-O-N-C system	107
4.4.2 Thermal stability of β -sialon ceramics during soaking in nitrogen	111
4.4.3 Resistance of β -sialon ceramics to oxidation in laboratory air	118
4.4.4 Study of the oxidation kinetics of β -sialon ceramics	122
5. SUMMARY	132
6. CONCLUSIONS	135
REFERENCES	137
ABSTRACTS	150

And a straight for the first state of the st

-

1. WSTĘP

1.1. Wprowadzenie

Korzystny zespół własności fizycznych ceramiki azotkowej (niska gęstość, doskonałe własności mechaniczne, duża odporność na kruche pękanie itp.) pozwala na szerokie stosowanie jej jako materiału inżynieryjnego. Ceramika azotku krzemu obarczona jest jednak zasadniczą wadą, bowiem maksimum swoich właściwości osiąga po całkowitym spieczeniu, a proces ten jest niezwykle utrudniony ze względu na występowanie wiązań kowalencyjnych Si-N. Jest to równocześnie zaletą i wadą tego materiału. Zaletą, bo czyni go potencjalnie znakomitym materiałem inżynieryjnym, a wadą, bo wymaga spiekania w temperaturze bliskiej rozkładu związku. Dopiero odkrycie w Japonii [1] i Anglii [2] na początku lat siedemdziesiątych roztworów stałych w układzie Si-Al-O-N pokazało możliwość uzyskania, w zależności od potrzeb, zróżnicowanego udziału bardziej jonowych wiązań Al-O i otworzyło drogę dla praktycznego zastosowania tworzyw azotkowych.

W latach osiemdziesiątych nastąpiła intensyfikacja badań nad ceramiką sialonową w skali światowej, co zostanie przedstawione szerzej w dalszej części pracy, a na rynku pojawiła się ceramika sialonowa produkowana metodą reakcyjnego spiekania odpowiedniej mieszaniny azotku krzemu i tlenku glinu. Koszty produkcji i stopień komplikacji technicznych takiej ceramiki sialonowej niewiele jednak odbiegają od pierwowzoru ceramiki czysto azotkowej i dlatego rozpoczęto poszukiwania innych metod otrzymywania sialonu. W drugiej połowie lat osiemdziesiątych pojawiły się pierwsze doniesienia o możliwości otrzymywania β -sialonu metodą karbotermicznej redukcji i azotowania kaolinu.

Atrakcyjność roztworów stałych azotku krzemu i potencjalne właściwości ceramiki przyciągnęły uwagę wielu badaczy i aktualnie nasza wiedza została poszerzona o możliwości i granice zarówno wytwarzania, jak i właściwości tworzyw opartych na α - i β -sialonie. W pracy ograniczono przedmiot badań do β -sialonu uważając, że z jednej strony stwarza on większe możliwości uzyskania ceramiki o własnościach

stabilnych do wysokiej temperatury, a z drugiej daje szansę produkcji bez konieczności stosowania skomplikowanych technologii, jak spiekanie ciśnieniowe.

Konsekwencją odrzucenia zaawansowanych technologii przy otrzymywaniu ceramiki β -sialonowej jest zwrócenie się w kierunku mniej skomplikowanych metod otrzymywania proszku, szczególnie redukcji i azotowania. Prostota tej metody i powszechna dostępność surowca glinokrzemianowego sprawiły, że ten sposób otrzymywania β -sialonu został przetestowany przez wiele ośrodków badawczych na świecie. Z biegiem czasu okazało się, że jakkolwiek β -sialon stosunkowo łatwo tworzy się w warunkach karboredukcji, to powstający produkt jest wielofazowy i trudny do kontroli. Problem ten praktycznie do dzisiaj pozostaje otwarty, a w literaturze istnieją sprzeczne poglądy na temat parametrów kontrolujących przebieg procesu. Istniejący stan rzeczy zachęcał do podjęcia badań nad istotą procesów towarzyszących powstawaniu β -sialonu i jego stabilności, tak aby możliwe się stało wykorzystanie pełni walorów, jakie niesie z sobą ceramika azotkowa oparta na roztworach stałych Si₃N₄.

1.2. Cel pracy

Na podstawie prac rozpoczętych w Katedrze Chemii Ciała Stałego i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Technicznego w Eindhoven (TUE) i kontynuowanych w Katedrze Nauki o Materiałach Wydziału Inżynierii Materiałowej, Metalurgii i Transportu Politechniki Śląskiej w Katowicach przedstawione zostaną w niniejszej pracy rozwiązania, które czynią z redukcji karbotermicznej metodę otrzymywania czystego β-sialonu dla potrzeb produkcji stabilnej ceramiki sialonowej. Wszechstronne ujęcie problemu pozwoliło dostrzec pomijaną dotychczas rolę gazowych reagentów i produktów, ich ciśnień cząstkowych w kształtowaniu ostatecznego składu fazowego produktu reakcji karbotermicznej. Zastosowanie czystych surowców i kontrolowanej do pewnego stopnia mikrostruktury wyjściowego materiału pozwoliło wyeliminować (a przynajmniej znacznie ograniczyć) zaburzenia procesu, jakie może wprowadzać obecność wspomagająco działającej fazy ciekłej czy zróżnicowane ciśnienie cząstkowe gazowych reagentów wewnątrz porów materiału.

Celem tej pracy było ponadto sprawdzenie możliwości spiekania β -sialonu z redukcji karbotermicznej, możliwie bez dodatków spiekających, które ułatwiają wprawdzie proces zagęszczania, ale niekorzystnie modyfikują wysokotemperaturowe własności spieku. W opracowaniu zamieszczono wyniki spiekania β -sialonu w porównaniu do sialonu otrzymywanego z kaolinu, metodą optymalizowaną w TUE, z dodatkiem i bez tlenku itru.

Procesy zachodzące w końcowym etapie redukcji karbotermicznej, zintensyfikowane przez znaczną powierzchnię właściwą, której rola w reakcjach heterogenicznych jest

niekwestionowana, zwróciły moją uwagę na problem trwałości ceramiki βsialonowej w różnym środowisku gazowym. Tym samym zagadnienia stabilności materiału, jego składu fazowego testowanego w atmosferze powietrza, azotu i atmosfery redukującej zostały włączone do programu badań. Wyniki te, prezentowane wstępnie na konferencji V ECERS w Wersalu (1997 r.), a później w formie referatu na 9 Kongresie CIMTEC w 1998 r. we Florencji, stanowiły nowatorskie ujęcie zagadnienia. Dzisiejsze zainteresowanie wielu znaczących ośrodków naukowych problemami szeroko rozumianej korozji i utleniania ceramiki sialonowej potwierdza słuszność obranej drogi.

Podziękowanie

Przedstawiona praca jest efektem badań rozpoczętych w 1991 r. na Uniwersytecie Technicznym w Eindhoven (TUE), finansowanych w ramach programu TEMPUS (IMG-PLT-0166-90) i kontynuowanych w Katedrze Nauki o Materiałach Wydziału Inżynierii Materiałowej, Metalurgii i Transportu Politechniki Śląskiej, przy życzliwym poparciu kierownictwa Katedry Prof.dr.hab.inż. A. Maciejnego i Prof.dr.hab.inż. M. Hetmańczyka. Projekt badawczy KBN: 7 T08D 04709 oraz włączenie pracy po programu finansowego Katedry zapewniły środki na jej realizację.

Słowa podziękowania pragnę wyrazić prof. R. Metselaarowi (TUE), który zawsze służył radą, pomocą i otwartymi drzwiami laboratoriów w swojej Katedrze. Serdecznie dziękuję dr. R. Terpstra (TNO), który szczególnie w pierwszym okresie pracy nad redukcją karbotermiczną pomagał swoją radą i dzielił się doświadczeniem. Podobne podziękowania składam również inż. H. van der Heijde z TNO. Dr. A.Zymla z Ecole Centrale Paris i inż. M. Hendrix z TUE chciałabym podziękować za cierpliwość i pomoc w analizach dyfraktograficznych. Szczególnie dziękuję A. Kudybie-Jansen za serdeczną i szybką pomoc w docieraniu do źródeł informacji.

Dziękuję Koleżankom i Kolegom z Katedry Nauki o Materiałach za pomoc i współpracę oraz wszystkim z Wydziału Inżynierii Materiałowej, Metalurgii i Transportu, którzy przyczynili się do powstania tej pracy.

Mężowi i dzieciom dziękuję za cierpliwość i nieustającą zachętę.

2. STUDIUM ZAGADNIENIA

2.1. Układ Si-Al-O-N

Zainteresowanie związkami tlenoazotkowymi krzemu i glinu sięga początku lat siedemdziesiątych, kiedy stwierdzono, że wprowadzenie aluminium i tlenu do azotku krzemu otwiera nowe możliwości kształtowania struktury i własności tego materiału inżynieryjnego, jak i ułatwienia technologiczne. Pierwsze prace na ten temat ukazały się niemal równolegle w Japonii [1] i Wielkiej Brytanii [2], a związki występujące w układzie Si-Al-O-N zostały określone mianem "sialonów". W prezentowanej pracy zastosowano terminologię i pisownię skrótów nazw tych związków, zgodnie z zasadą sugerowaną przez IUPAC [3], małymi literami, co eliminuje pomyłki wynikające z używania symboli chemicznych bez współczynników stechiometrycznych.

Struktura tych związków i różnorodność właściwości upodabnia je do glinokrzemianów, przy czym podstawowym elementem struktury są tetraedry krzemowo-azotowe $[SiN_4]^{-8}$, które przez wspólne wierzchołki łączą się w trójwymiarową sieć przestrzenną. Z takich właśnie tetraedrów zbudowany jest azotek krzemu Si₃N₄, o którego istnieniu pisano już na początku tego wieku [4].

W strukturach krzemianowych glin odgrywa szczególną rolę, ponieważ tetraedr glinotlenowy ma bardzo zbliżone rozmiary do krzemotlenowego i może go zastępować w strukturach przestrzennych pod warunkiem odpowiedniej kompensacji ładunku. Takie samo zjawisko może zachodzić w związkach azotkowych, gdzie podstawową jednostką strukturalną będą tetraedry [(Si,Al)-(O,N)]₄, a ich wzajemne rozmieszczenie oraz zmienny stopień podstawienia decydują o różnorodności związków krystalicznych, roztworów stałych i szkieł występujących w tym układzie.

Układ Si-Al-O-N jest czteroskładnikowy i w związku z tym jego skład chemiczny można przedstawić w formie tetraedru, gdzie każdy wierzchołek przedstawia jeden atom danego pierwiastka. Każdy punkt wewnątrz tetraedru odpowiada składowi:

Si_AlbOcN1. (a+b+c)

(1)

Jeżeli jednak każdemu z pierwiastków przypisze się jego powszechnie przyjęte wartościowości Si^{IV}, Al^{III}, O^{II}, N^{III}, to ginie jeden stopień swobody i każdy punkt składu może być opisany przez:

(2)

SiaAlbO3 - 7a - 6bN6a + 5b - 2

Układ jest zatem pseudoczteroskładnikowy. Skład dowolnego związku będzie leżał na płaszczyźnie nieregularnego czworokąta, co przedstawiono na rys. 1 [5]. Wierzchołki czworokąta odpowiadają: (1/7) Si₃N₄, (1/5) Al₂O₃, (1/2) AlN i (1/3) SiO₂ (rys. 2). Jeżeli jednak skład chemiczny danego punktu będzie wyrażony w ekwiwalencie % atomowego i wartościowości, to układ przyjmie postać kwadratu o boku 12, a wierzchołki będą odpowiadały składom pojedynczych związków: 3 (SiO₂) - 2 (Al₂O₃) - 4 (AlN) - Si₃N₄. Każdy punkt składu reprezentuje kombinację 12 dodatnich i 12 ujemnych wartościowości. Powszechnie przyjęło się, że Si₃N₄ umieszczany jest w lewym dolnym rogu diagramu; przy przemieszczaniu się w prawo krzem jest zastępowany przez ekwiwalentną ilość glinu, a przy przesuwaniu się od dołu do góry azot zastępowany jest przez tlen [6]. Środek kwadratu odpowiada zatem składowi Si_{1.5}Al₂O₃N₂ (rys. 3).



Równowagi fazowe w tym układzie badano tak eksperymentalnie, jak i obliczano teoretycznie, ale w dalszym ciągu istnieje sporo niejasności co do składu występujących faz i ich roztworów stałych, obszarów współtrwałości, powstawania fazy ciekłej itp. W badaniach eksperymentalnych wskazuje się, że układ Si-Al-O-N jest bardziej "rzeczywistym współistnieniem faz" niż układem równowagi w sensie termodynamicznym ze względu na pewne niedokładności, które powstają podczas pomiarów:

14

- straty masy na skutek parowania, co zmienia skład chemiczny,
- bardzo niska szybkość reakcji azotków bez udziału fazy ciekłej,
- nieprecyzyjne określenie składu chemicznego środowiska gazowego, gdzie śladowe ilości SiO_(g), AlO_{x(g)} mogą zmieniać tak termodynamikę, jak i kinetykę reakcji prowadząc do różnych wyników końcowych.





Fig. 3. The square representation of the system using equivalent concentrations [5]

Typowy diagram fazowy w układzie Si-Al-O-N przedstawia się w postaci temperaturowego przekroju współtrwałości faz; wyniki eksperymentalne pochodzą zazwyczaj z zakresu temperatury 1700-1800° C [7-8], natomiast diagramy obliczane z danych termodynamicznych obejmują szerszy zakres temperatur [9-12].

W omawianym układzie występują 4 związki proste Si_3N_4 , AlN, SiO₂, Al₂O₃; związki pseudopodwójne $3Al_2O_3.2SiO_2$ (mulit), $Si_3N_4.SiO_2$ (Si_2N_2O), $Al_3O_3.AIN$

 (Al_3O_3N) , związek pseudopotrójny (faza X) i politypoidy azotku glinu. Niemal każda z tych faz tworzy roztwory stałe przy stałym stosunku metalu do niemetalu (Me : X), co graficznie obrazują proste równoległe na rys. 3. Wzdłuż tych to linii Si + N jest stopniowo zastępowane przez Al + O. Roztwory stałe w innym kierunku mają minimalny obszar występowania, co związane jest z długością wiązań chemicznych: identycznych dla Si-N (0.175 nm) i Al-O (0.175 nm), a różnych dla Si-O (0.162 nm) i Al-N (0.187 nm). Brak jest więc roztworów stałych w układzie: Si₂N₂O - AlN, SiO₂ - Al₃O₃N (rys. 3-4).



- Rys. 4. Diagram fazowy Si-Al-O-N. Rzeczywiste współistnienie faz w temperaturze 1750° C według (a) - K.H. Jacka [2] i (b) - B.Bergmana [42]
- Fig. 4. The Si-Al.-O-N system. The behaviour diagram at temperature about 1750° C by (a) - K.H. Jack [2] and (b) - B.Bergman [42]

Azotek krzemu występuje w dwóch odmianach krystalograficznych α i β o strukturze heksagonalnej. Każdy atom azotu jest wspólny dla trzech tetraedrów, a grupy Si₃N leżą w przybliżeniu na jednej płaszczyźnie. W odmianie polimorficznej β -Si₃N₄ mamy do czynienia z nakładaniem się płaszczyzn typu ABAB.

Daje to krystalograficzną grupę przestrzenną typu P6 3/m, gdzie atomy zajmują pozycje 6h i 2c. Atomy krzemu zajmują pozycję 6h, podczas gdy atomy azotu obie pozycje 6h i 2c. W takiej strukturze tworzą się kanaliki równoległe do kierunku c [7] (rys. 5).

W odmianie krystalograficznej α -Si₃N₄ płaszczyzny nakładają się według schematu ABCD, co daje grupę przestrzenną typu P 31c powodując zamknięcie kanalików i

utworzenie dwóch luk międzywęzłowych w komórce elementarnej Si₁₂N₁₆. Powstanie takiej struktury wymaga pewnego odkształcenia tetraedrów, co generuje naprężenia w sieci krystalograficznej [13]. Przemiana polimorficzna zachodzi tylko w jednym kierunku $\alpha \rightarrow \beta$, co jest zrozumiałe zważywszy wyższe naprężenia występujące w strukturze α . Przemiana ma charakter rekonstrukcyjny, wymaga znacznej energii aktywacji do zerwania wiązań Si - N i zachodzi tylko w obecności fazy ciekłej [14].

Roztwór stały Al₂O₃ i AlN w β -Si₃N₄, zwany β -sialonem, rozciąga się wzdłuż linii 3Me/4X. Jego skład chemiczny określany jest wzorem Si_{6-z}Al₂O₂N_{8-z}, a granicę homogeniczności określono dla z = 4.2 [2]. Skład roztworu stałego leży więc na linii Si₃N₄ - Al₃O₃N. β -sialon ma strukturę β -Si₃N₄ i składa się z tetraedrów [SiO_{4-x}N_x]. Na skutek jednoczesnego podstawienia krzemu przez aluminium i azotu przez tlen wzrastają odległości między najbliższymi sąsiadami, co przyczynia się do wzrostu komórki elementarnej. Zależność między stopniem podstawienia z a parametrami komórki elementarnej β -sialonu określa zależność wyprowadzona przez Ekströma [15]:



Rys. 5. Warstwy krzemo-azotowe typu AB (a) i CD (b) w azotku krzemu. W odmianie α -Si₃N₄ warstwy układają się w kolejności ABCD, a w odmianie β -Si₃N₄ - ABAB [7]

Fig. 5. AB (a) and CD (b) layers in silicon nitride. The stacking sequence in the α -modification is ABCD and in the β -modification is ABAB [7]

W strukturze α -Si₃N₄ może się rozpuszczać azotek glinu i wówczas dochodzi do podstawień Al - N w miejsce Si - N, co wymaga stabilizacji sieci przez

wprowadzenie dodatkowych kationów. Kationy te lokują się w przestrzeniach międzywęzłowych sieci α -Si₃N₄, a powstały roztwór stały, noszący nazwę α '-sialonu, należy rozpatrywać jako układ pięcioskładnikowy Me-Si-Al-O-N, gdzie Me = Li, Mg, Ca, Y oraz metale ziem rzadkich z wyjątkiem La [171].

Ponieważ w komórce elementarnej α -Si₁₂N₁₆ są tylko dwie przestrzenie międzywęzłowe dla podstawień kationowych, to teoretyczna granica roztworu stałego α '-sialonu z kationem o wartościowości ν jest spodziewana dla składu:

(4)

$$Me_2Si_{12-2\nu}Al_{2\nu}N_{16}$$

W rzeczywistości nie udało się osiągnąć tak wysokiego stopnia podstawienia, a przyczyn upatruje się w obecności tlenu [17]. Ponadto górna granica rozpuszczalności tego roztworu stałego zmniejsza się ze wzrostem wielkości kationu modyfikującego [18-19] osiągając wartości bliskie 2.0 dla Li, 1.8 dla Ca i nie więcej niż 1.0 dla metali ziem rzadkich. Z kolei niektóre trójwartościowe kationy (Yb, Sm i Eu) mogą podczas spiekania zmieniać swoją wartościowość do 2⁺ zwiększając w ten sposób swój promień jonowy i ograniczać ich rozpuszczalność w sieci α '-sialonu [20].

Przy powstawaniu roztworu stałego α '-sialonu i zastępowaniu wiązania Si - N (0.174 nm) przez Al - N (0.187 nm) ma miejsce znaczniejszy wzrost parametrów komórki elementarnej. Dla ogólnego wzoru α '-sialonu, który uwzględnia również obecność tlenu wprowadzanego w postaci Me₂O_v, otrzymujemy:

$$Me_{x}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_{n}N_{16n}$$

$$\tag{5}$$

W tym opisie m (Al - N) zastępuje m (Si - N), a n (Al - O) zastępuje n (Si - N), przy czym dla metalu Me o wartościowości v:

$$x = \frac{m}{n} \tag{6}$$

Zmiany komórki elementarnej opisują równania [15]:

$$\Delta a(pm) = 4.5m + 0.9n$$

$$\Delta c(pm) = 4.0m + 0.8n$$
(7)

Powstawanie roztworu stałego α '-sialonu jest ograniczone także minimalną wartością parametru x, który w zależności od wartościowości kationu Me wymaga minimum x= 0.3÷0.5 [19].

Występowanie dwu odmian polimorficznych sialonu będących pochodnymi odmian polimorficznych azotku krzemu rodzi pytanie o możliwość występowania i odwracalność przemian polimorficznych obu faz. W istocie stwierdzono występowanie odwracalnej przemiany polimorficznej $\alpha \leftrightarrow \beta$, chociaż przemiana $\alpha \rightarrow \beta$ zachodzi znacznie łatwiej. Natomiast powstawanie jednej lub drugiej fazy zależy od szybkości chłodzenia materiału, stopnia podstawienia roztworu stałego, wielkości kationu metalu, obecności fazy ciekłej itp. [21].

Tlenoazotek krzemu Si₂N₂O, związek pseudopodwójny Si₃N₄.SiO₂, strukturalnie jest podobny do obu związków. Zbudowany jest z tetraedrów [SiN₃O]⁻⁷, które łączą się w trójwymiarową sieć przestrzenną [22]. Jego strukturę można wyobrazić sobie jako zbudowaną z warstw heksagonalnych o równej liczbie atomów krzemu i azotu, a połączonych między sobą przez atomy tlenu. W ten sposób każdy atom tlenu uzupełnia tetraedr wokół atomu krzemu, a ten ostatni poprzez połączenie tlenowe w połowie należy do wyższej, a w połowie do niższej warstwy heksagonalnej. Tym samym każdy atom tlenu jest wspólny dla dwóch atomów krzemu jak w SiO₂, podczas gdy krzem i azot są odpowiednio w koordynacji 4 i 3, jak to ma miejsce w azotku krzemu [23 - 24].

Tlenoazotek krzemu może rozpuszczać Al₂O₃, a roztwór stały rozciąga się wzdłuż linii 2Me/3X i jest wyrażany wzorem [25]:

 $Si_{2,x}Al_xN_{2,x}O_{l+x} \tag{8}$

Roztwory stałe tej fazy noszą nazwę sialonu O'. Zakres rozpuszczalności tlenku glinu w tlenoazotku jest znacznie mniejszy niż w β '- sialonie i według różnych autorów może osiągać wartości x=0.20 [42] lub x=0.25 [26].

Posuwając się po granicy diagramu w górę (N \downarrow , O \uparrow), początkowo dla Al=0, a potem w prawo (N=0, Al \uparrow), dochodzi się do dobrze znanych związków tlenkowych: SiO₂, mulit 3Al₂O₃.2SiO₂ i Al₂O₃. Ich struktura i własności są powszechnie znane, ale warto w tym miejscu przypomnieć, że dla N=0 zamianie tetraedrów [SiO₄]⁴ na tetraedry [AlO₄]⁵ powinno towarzyszyć wprowadzenie dodatkowego kationu dla kompensacji elektrowartościowości sieci (tak jak ma to miejsce na przykład w glinokrzemianach). W przypadku czystych połączeń SiO₂ - Al₂O₃ przynajmniej połowa jonów Al³⁺ musi występować w liczbie koordynacyjnej 8 łącząc się krawędziami w łańcuchy, a pomiędzy nimi występują połączone narożami tetraedry glino- i krzemotlenowe. Natomiast w czystym tlenku glinu jon Al³⁺ występuje niemal wyłącznie w koordynacji oktaedrycznej z wyjątkiem niektórych odmian przejściowych, np. θ - Al₂O₃ [27].

Azotek glinu tworzy z tlenkiem glinu roztwory stałe. Wielość odmian polimorficznych Al_2O_3 znajduje swe odbicie w odpowiedniej liczbie odmian roztworów stałych; Lang i Foster [28] wymieniają ich aż trzynaście. W większości są one termodynamicznie nietrwałe, jakkolwiek mogą powstawać w specyficznych warunkach. Jedyną fazą trwałą w zakresie temperatur 1640-1900°C jest roztwór stały o strukturze regularnej, który można traktować jako pochodną fazy γ -Al₂O₃

(spinel) stabilizowaną azotem. Powszechnie dla opisu tego związku używa się nazwy alon.

Z dwóch modeli podanych przez Mc Cauleya [29], tzw. kationowego (stała zawartość kationu, aniony w pozycjach międzywęzłowych) i anionowego (stała zawartość azotu, wakancje na pozycjach oktaedrycznych), ten ostatni model zyskał eksperymentalne potwierdzenie [30], a jego formułę opisuje wzór:

(9)

Al (6++x)/3 V AI (8-x)/3 O 32-x Nx

gdzie:

 $0 \le x \le 8$ [29] lub $2.3 \le x \le 4.7$ [31 - 32]



Rys. 6. Zakres trwałości y-Al₂O₃ [31-32]

Fig.6. Stability region of y-Al₂O₃ [31-32]

Zakres trwałości roztworu stałego zmienia się wraz z temperaturą (rys. 6) i jest wymieniany przez różnych autorów jako 27-40 % mol. AlN [29] lub 19-34 % mol. w 1850° C [32]. Odpowiednio do zmiany stopnia podstawienia zmieniają się parametry komórki elementarnej [33].

Azotek glinu, który jest jednym z czterech głównych składników układu Si-Al-O-N, ma heksagonalną, ściśle upakowaną strukturę krystaliczną typu wurcytu, którą przedstawiono na rys. 7 [34]. Podstawową jednostką są tetraedry $[AIN_4]^{9^-}$.

19

W pobliżu azotku glinu występuje 6 związków uważanych za politypy AIN, zawierających dodatkowy atom niemetalu. W dosłownym znaczeniu "politypy" są strukturami warstwowymi, w wąskim zakresie zachowują ten sam skład chemiczny, a różnią się tylko sposobem połączenia warstw. W przypadku siałonowych "politypów" obserwuje się systematyczną zależność między składem chemicznym i parametrami komórki elementarnej a typem struktury; taką serię związków określa się mianem politypoidów, zgodnie z nomenklaturą przyjętą przez Międzynarodowy Związek Krystalograficzny (International Union of Crystallography) [35].



Rys. 7. Struktura azotku glinu [34]

Fig. 7. A structure of aluminium nitride [34]

Struktura politypoidów sialonowych wywodzi się z wurcytowej struktury AlN, gdzie między warstwy MeX wzdłuż osi c w sposób naturalny wchodzą warstwy MeX₂. Tworzenie się tych ostatnich jest związane z obecnością tlenu, który pozwala na oktaedryczną koordynację aluminium. W wyniku tego wzdłuż osi c struktura składa się z "n" warstw, gdzie "n" jest liczbą Ramsdella [5]. Politypoidy nR składają się z trzech romboedrycznie skorelowanych bloków, z których każdy zawiera n/3 warstw. Natomiast politypoidy nH składają się z dwóch bloków skoordynowanych w symetrii heksagonalnej, zawierającej n/2 warstw. W ten sposób liczba warstw przypadających na symetrycznie skoordynowany blok wynosi:

Nazwa	8H	15R	12H	21R	27R	2H
Liczba warstw n	4	5	6	7	9	11
Me : X	4/5	5/6	6/7	7/8	9/10	1/1

Ogólny skład politypoidów można więc określić wzorem Me_nX_{n+1} . Podstawieniom glinu przez krzem musi towarzyszyć ekwiwalentna zamiana tlenu na azot przy zachowaniu stałego stosunku Me : X, a zakres homogeniczności rozciąga się aż do granicy Al_2O_3 - AlN.

W górnej, "niskoazotowej" części diagramu Si-Al-O-N znajduje się faza, którą najczęściej określa się mianem "fazy X", chociaż spotyka się też nazwy "faza Oyamy" [5] lub "faza J" [36]. Co więcej, w aktualnych katalogach danych rentgenograficznych JCPDS [37] istnieją dane dyfraktograficzne o bardzo zbieżnym charakterze opisujące fazę J (karta nr 36-832 z roku 1978) i fazę X (karta nr 34-719 z roku 1976). Najnowsze badania Anya i Hendry [38] przypisują fazie X wzorzec dyfraktograficzny zbliżony do tego opisywanego przez obie karty [39 - 41].

W literaturze naukowej istnieją też rozbieżności przy określaniu składu chemicznego i struktury fazy X. Oyama [1], który nieznany wówczas związek określił symbolem fazy II, przypisywał jej skład $3Al_2O_3.2Si_3N_4$ (Si₆Al₆O₉N₈), czyniąc analogię do azotkowego mulitu. W dalszych badaniach [40-41] przypisywano jej skład o większej zawartości tlenu Si₁₂Al₁₈O₃₆N₈ lub Si₃Al₆O₁₂N₂. Najnowsze badania nad otrzymywaniem fazy X [38] oraz badania współtrwałości fazy X w układzie Si-Al-O-N [42] zdają się potwierdzać skład chemiczny odpowiadający związkowi pseudopotrójnemu 2Si₃N₄.6SiO₂.9Al₂O₃ (Si₁₂Al₁₈O₃₉N₈). Stosunek Me:X jest tutaj 2.3:1.3 i w związku z tym faza X wykazuje tylko bardzo ograniczony zakres homogeniczności w fazie stałej. Faza X występuje w odmianie niskotemperaturowej (trójskośna) i wysokotemperaturowej (pseudoortorombowa). Topi się w temperaturze 1722°C [41] - 1721°C [43].

Faza ciekła w omawianym układzie pojawia się przede wszystkim w eutektyce pseudodwuskładnikowego układu SiO₂ - Al₂O₃ i jej ilość wzrasta wraz z temperaturą po przekątnej kwadratu w kierunku naroża AlN, związku topiącego się w najwyższej temperaturze. Termodynamiczne oszacowanie współtrwałości faz i zakresu występowania fazy ciekłej w temperaturze 1900° C przedstawiono na rys. 8 [44].

Ważnym elementem diagramu są linie współtrwałości faz, które do tej pory nie były szerzej badane z wyjątkiem ostatnio prezentowanych wyników M. Bowdena i in. [26]. Linie współtrwałości wyznaczają obszar współistnienia faz dla mieszaniny o określonym składzie chemicznym. W układzie Si-Al-O-N występuje kilka roztworów stałych i linie współtrwałości wskazują, że możliwe jest współistnienie dwóch roztworów stałych o zmiennym składzie chemicznym. Ta sytuacja dotyczy obszaru współistnienia β -sialon - faza 15R; β -sialon - O-sialon oraz współistnienia politypoidów (rys. 4).

Jeszcze bardziej interesujące jest położenie wierzchołków trójkątów współtrwałości obejmujących roztwory stałe, a w szczególności tych zawierających β -sialon, gdzie zakres homogeniczności jest wyjątkowo szeroki. Wierzchołki trójkąta β -sialon -O sialon - faza X położone są w ten sposób, że wyznaczają współistnienie fazy O o maksymalnym stopniu podstawienia (x=max.), fazy X o minimalnym stopniu podstawienia oraz fazy β o pewnej wartości z, która przez różnych autorów określana jest: z=0.8 [45], z=1.1 [26], z=2.0 [44], z=2.3 [46] oraz z=3.4 [47], obejmując niemal pełny zakres roztworu stałego.



Rys. 8. Termodynamiczne oszacowanie współtrwałości faz w układzie Si-Al-O-N w temperaturze 1900° C według L.Dumitrescu [44]

Fig. 8. Thermodynamic assessment of the Si-Al-O-N diagram at 1900° C according to L. Dumitrescu [[44]

Istnienie uprzywilejowanego składu roztworu stałego powinno mieć jakieś uzasadnienie. Z punktu widzenia krystalochemii mógłby to być roztwór stały, w którym każdy atom metalu jest otoczony przez ten sam układ atomów azotu i tlenu, czyli dla tetraedrów MeN₃O, co odpowiada z=2. Ta wartość została przyjęta przy

termodynamicznym oszacowaniu diagramu Si-Al-O-N [44]. Jeżeli z kolei rozważa się drugą powłokę koordynacyjną, to każdy atom metalu Me przez wiązanie Me-X-Me jest połączony z ośmioma atomami niemetalu X, co przy stechiometrii 7Si:1Al daje z=0.75. Zbliżoną wartość z=0.8 obserwowano jedynie w próbkach z układu Y-Si-Al-O-N.

Wysoką wartość z=3.4 [47] otrzymano w wyniku mało jeszcze precyzyjnych szacunków; w badaniach eksperymentalnych wartość z była bliska 1.1 [26]. Być może uprzywilejowanie danego składu chemicznego roztworu stałego (wierzchołka trójkąta współtrwałości) ma uzasadnienie termodynamiczne i jest wynikiem tego, że całkowita energia Gibbsa układu osiąga minimum dla składów leżących wewnątrz trójkąta tylko dla roztworu stałego β -sialonu, gdy z=1.1.

Skład roztworu β -sialonu w obecności politypoidów AlN (faza 15R) oraz samego azotku glinu nie był do tej pory badany, chociaż na diagramach jest różnie przedstawiany (rys. 4) [11].

2.2. Ceramika sialonowa: aktualny stan i perspektywy rozwoju

Związki i fazy występujące w układzie Si-Al-O-N stwarzają potencjalne możliwości otrzymywania azotkowej i tlenoazotkowej ceramiki inżynieryjnej i funkcyjnej o doskonałych właściwościach mechanicznych i chemicznych tak w temperaturze pokojowej, jak i wysokiej [49-51]. Pomijając materiały oparte na tlenkach, pozostałe można podzielić na dwie grupy, oparte zasadniczo na azotku glinu bądź krzemu, gdzie przewaga silnie kowalencyjnych wiązań Al-N czy Si-N i struktura determinują własności końcowego produktu.

W materiałach z grupy wiązań Al-N często wykorzystuje się ich właściwości oparte na strukturze materiału, np. wysokie przewodnictwo cieplne AlN przy jednocześnie wysokiej stałej dielektrycznej [52]. Podobnie regularna struktura alonu umożliwia wytwarzanie izotropowego, optycznie przezroczystego materiału polikrystalicznego [53]. Z drugiej strony związki, w których dominuje wiązanie Si-N o silnie kowalencyjnym charakterze (70% w porównaniu do 57% charakteru kowalencyjnego Al-N), mogą być zastosowane do produkcji materiałów o dużej wytrzymałości mechanicznej, zachowywanej także w wysokiej temperaturze, a więc ceramiki inżynieryjnej. W tej grupie praktyczne znaczenie mają materiały oparte tak na czystym azotku krzemu, jego pochodnych sialonach α , β i O, jak i na wszelkich kombinacjach tych faz w materiałach o charakterze kompozytów ceramicznych.

Ceramika oparta na tlenoazotku krzemu wykazuje nieco gorsze właściwości mechaniczne, szczególnie odporności na kruche pękanie [54], niż pozostałe sialony, ale jej atrakcyjność polega głównie na znakomitej odporności na utlenianie.

L.Ogbuji [55] sądzi, że Si_2N_2O może być barierą dyfuzyjną dla tlenu, jeżeli występuje w postaci amorficznej warstwy wewnętrznej między utlenionym azotkiem krzemu a zewnętrzną wartwą SiO_2 .

Praktyczna realizacja potencjalnych możliwości, jakie wynikają z rodzaju wiązań i struktury danej fazy, może nastąpić dopiero po zagęszczeniu materiału do bezporowatej ceramiki, przy czym o ostatecznym efekcie decyduje mikrostruktura tworzywa (kształt ziarn, rodzaje granic międzyziarnowych itp.). Jednakże spiekanie związków kowalencyjnych obarczone jest trudnościami wynikającymi z niskich współczynników dyfuzji atomowej oraz faktem, że temperatura, w której ruchliwość atomów osiąga znaczące wartości, jest związana ze znacznym wzrostem sublimacji. Rozwiązanie problemów spiekania proszków faz o wiązaniu kowalencyjnym może nastąpić na drodze:

- podwyższenia temperatury rozkładu związku przez zwiększenie ciśnienia azotu podczas spiekania,
- zmniejszenia drogi dyfuzji na skutek znacznej redukcji wielkości ziarn proszku,
- zwiększenia ruchliwości atomów (obecność fazy ciekłej, częściowa zamiana wiązań Si-N na dużo bardziej jonowe wiązanie Al-O).

Zastosowanie spiekania ciśnieniowego, szczególnie izostatycznego, do wytwarzania ceramiki azotkowej jest metodą bardzo skuteczną, bo pozwala uzyskać materiał bezporowaty o gęstości teoretycznej, ale i obarczoną pewnymi istotnymi wadami, jak: kosztowność (produkcja jednostkowa każdego elementu), znaczny stopień komplikacji technologii i często konieczność wprowadzania chociażby niewielkiej ilości fazy ciekłej.

Redukcja wielkości ziarn spiekanego proszku jest sposobem obiecującym tylko wówczas, gdy wyjściowy proszek ma już żądany, końcowy skład fazowy (odpowiedni sialon) o niewielkich rozmiarach krystalitów, ponieważ są to materiały bardzo twarde, trudne do rozdrobnienia.

Zwiększenie ruchliwości atomów podczas spiekania faz azotkowych jest możliwe na drodze wprowadzenia do układu fazy ciekłej, która zwiększa szybkość transportu masy o kilka rzędów wielkości. Może ona występować w dwojakiej roli:

- środka transportu, który po zakończeniu spiekania krzepnie jako oddzielna faza amorficzna lub krystaliczna,
- fazy aktywnej, która bierze udział w reakcji rozpuszczania substratów, a po zakończeniu reakcji krystalizuje w postaci końcowego produktu krystalizacji (reakcja inkongruentna), w tym przypadku - sialonu.

Źródłem fazy ciekłej, której rola ogranicza się do ułatwienia procesu spiekania ziarn azotku krzemu bądź sialonu, powinien być związek, który z sialonem tworzy głęboką eutektykę w temperaturze ułatwiającej spiekanie. Z drugiej strony skład fazy ciekłej powinien być taki, aby podczas chłodzenia mogła ona krystalizować (trudne do osiągnięcia w układach krzemianowych) bądź jeśli ulega zeszkleniu, temperatura transformacji szkła T_e powinna być odpowiednio wysoka.

Do dnia dzisiejszego ukazało się zaledwie kilka opracowań dotyczących spiekania wcześniej syntetyzowanych proszków β -sialonu: dotyczyły one bezciśnieniowego spiekania sialonu uzyskanego drogą karbotermicznej redukcji z jednoczesnym azotowaniem mieszanin glinokrzemianowych [56-59] lub sialonu uzyskiwanego metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS [60 - 61]. W niemal wszystkich badaniach stosowano dodatek 2-10 % wag. Y_2O_3 (lub mieszaninę Y_2O_3 +Al₂O₃) jako związku będącego źródłem fazy ciekłej w temperaturze spiekania. Uzyskany materiał po wypaleniu w atmosferze azotu w zakresie temperatur 1600 - 1800°C charakteryzował się obecnością znacznej ilości fazy szklistej znajdującej się na granicach ziarnowych, ponieważ Y_2O_3 nie może wbudować się do czystej struktury β -sialonu.

Aktywna faza ciekła, która bierze udział w przebiegu reakcji i spiekania, tworzy się podczas syntezy:

$$(6-z) Si_3N_4 + z AlN + z Al_2O_3 \rightarrow 3 Si_{6-z}Al_2O_2N_{8-z}$$
(10)

na skutek eutektyki powstającej na styku ziarn tlenku glinu i utlenionej powierzchni ziarn azotku krzemu (1595° C). W wyższej temperaturze rozpuszcza się w niej azotek glinu i krzemu, a na skutek przesycenia wykrystalizowuje z niej roztwór stały β -sialonu w postaci wydłużonych ziarn. Zarodkami krystalizacji są prawdopodobnie nieprzereagowane ziarna Si₃N₄. Ilość fazy ciekłej zależy od ilości wprowadzonego tlenku glinu i na ogół jest niewystarczająca do bezciśnieniowego spiekania tego materiału, szczególnie o niskich wartościach z, ponieważ powyżej temperatury 1825°C szybkość rozkładu azotku krzemu jest znaczna, a poniżej 1750°C czas spiekania bardzo się wydłuża [51]. Bezporowaty materiał z tak niewielką ilością fazy ciekłej, która zostaje w pełni wbudowana w strukturę krystaliczną β -sialonu, można uzyskać tylko przez izostatyczne prasowanie na gorąco materiału zaformowanego w szklanych kapsułkach (HIP) [62].

Zwiększenie udziału fazy ciekłej do takiego poziomu, aby nastąpiło efektywne zagęszczenie materiału podczas reakcji (10), wymaga wprowadzenia dodatkowej fazy, która spowoduje powstanie bardziej aktywnej eutektyki. Aby zachować warunki aktywnej fazy ciekłej, wprowadzony dodatek powinien mieć możliwość wchodzenia w strukturę sialonu. β -sialon tej możliwości nie stwarza i dlatego produkowane tą metodą materiały, jakkolwiek często spiekane bezciśnieniowo, zawierają 2 - 6 % objętościowych fazy szklistej [63], powstałej w wyniku dodatku 1-3 % wag. Y₂O₃.

Istnienie roztworu stałego α -sialonu otwiera możliwość inkorporacji dodatku spiekającego w strukturę Me-Si-Al-O-N i produkcji materiału o czystych granicach ziarnowych. Wybór dodatku ma tym razem istotne znaczenie, ponieważ z jednej strony decyduje o rodzaju roztworu stałego, który wytrąci się z fazy ciekłej, a z drugiej - może decydować o finalnych właściwościach materiału.

Spośród możliwych dodatków spiekających najszersze zastosowanie znalazł tlenek itru, głównie ze względu na eutektykę w 1350° C w układzie $Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ (źródło fazy ciekłej) oraz fakt, że przynajmniej do temperatury 1750° C nie obserwuje się współistnienia fazy ciekłej zarówno z β , jak i α -sialonem w układzie Y-Si-Al-O-N [64]. Jest zatem spełniony warunek, aby z tlenoazotkowej glinokrzemianowej fazy ciekłej wytrącały się kryształy α -sialonu.

Do aktywnych źródeł fazy ciekłej w tym układzie należą również tlenki Li, Mg i Ca, jednak powstała ciecz krzepnie w postaci fazy szklistej o niskiej temperaturze mięknięcia ($T_g < 800^{\circ}$ C). Podobnymi właściwościami jak Y₂O₃ charakteryzują się również inne metale ziem rzadkich, ale ich stosowanie jest ograniczone. Tlenki z grupy "tańszych", jak CeO₂, Nd₂O₃ i La₂O₃, są mniej aktywne przy spiekaniu ceramiki sialonowej ze względu na wyższą lepkość cieczy tlenoazotkowej, jaka tworzy się z ich udziałem. Inne tlenki, jak Sm₂O₃ i Dy₂O₃ (samaru i dysprozu), są efektywnymi dodatkami spiekającymi, ale ich wpływ na własności termomechaniczne ceramiki niekoniecznie rekompensuje wzrost kosztów [51].

W praktyce idea otrzymywania monofazowego itrowego α-sialonu, czyli materiału o "czystych" granicach ziarnowych, została zarzucona z następujących powodów:

- gorsza odporność na pękanie wynikająca z izometrycznych kształtów ziarn α-sialonu,
- trudności techniczne z uzyskaniem składu jednofazowego ze względu na występowanie wielu faz przejściowych YAG (3Y₂O₃.5Al₂O₃), YAM (Y₄Al₅O₉), melilit azotkowy (Y₂O₃.Si₃N₄), które mogą się wytrącać z fazy ciekłej oraz bardzo wąski zakres jej składu chemicznego, który odpowiada krystalizacji α-sialonu [65],
- podwójna rola fazy ciekłej, która spełnia rolę środka transportu podczas spiekania i równocześnie zanika na skutek wbudowywania się atomów Y, O i Al w strukturę Si₃N₄ [66],
- przemiana polimorficzna α→β-sialon, która podważa celowość stosowania takiego materiału w zakresie temperatur, gdzie faza α jest nietrwała i następuje odtworzenie mikrostruktury β-sialonu wraz z towarzyszącą mu cieczą.

Zmiana kształtu ziarn α -sialonu z izometrycznych na wydłużone jest technicznie możliwa, jeśli lokalnie występujące naprężenia spowodują deformację struktury pierwotnych ziarn α -Si₃N₄, na których odbywa się wzrost fazy sialonowej, ale ze zrozumiałych względów taki proces wymaga wysokiej temperatury i ciśnienia podczas spiekania [67].

Przezwyciężenie trudności związanych z zanikiem fazy ciekłej jest możliwe na drodze zastosowania spiekania pod ciśnieniem izostatycznym w szklanych kapsułkach lub spiekania ciśnieniowego w azocie po wcześniejszym zamknięciu porów [68-69], a uzyskany materiał i tak często zawiera fazę szklistą na granicach ziarnowych [70].

Znacznie korzystniejsze z punktu widzenia własności materiału jest uzyskanie tworzywa dwufazowego α - β , gdzie mieszanina wydłużonych ziarn β i izometrycznych ziarn α stwarza możliwości kształtowania mikrostruktury i właściwości materiału w zależności od ilościowych relacji obu faz, co udowadniają Ingelström i Ekström [71]. Spieki α -sialonu charakteryzują się wyższą twardością i odpornością na wstrząsy termiczne, podczas gdy ceramika oparta na β -sialonie wykazuje bardzo wysoką wytrzymałość mechaniczną i odporność na pękanie (K_{IC}≤9MPa m^{1/2}).

Ostatnie lata przyniosły jednak wyniki badań, które dokumentują zachodzenie przemiany polimorficznej $\alpha \leftrightarrow \beta$ sialon w zakresie temperatur 1350-1750° C [72], co w pewnym sensie nie powinno być zaskoczeniem, gdy weźmie się pod uwagę istnienie przemiany polimorficznej $\alpha \rightarrow \beta$ Si₃N₄. Fakt odwracalności tej przemiany w sialonie może mieć ogromne znaczenie praktyczne, ponieważ z jednej strony umożliwia kształtowanie zadanej mikrostruktury kompozytowej o z góry określonych własnościach, a z drugiej stawia pod znakiem zapytania celowość wytwarzania takiej ceramiki dla stosowania powyżej temperatury, gdzie odmiana α jest niestabilna. W chwili obecnej wiedza na temat odwracalnej przemiany $\alpha \leftrightarrow \beta$ sialon jest niekompletna, a wiele sprzeczności pozostaje niewyjaśnionych. Dodatkowe komplikacje wynikają z faktu, że własności i stabilność α-sialonu sa w dużej mierze zdeterminowane rodzajem kationu, który wbudowuje się w sieć przestrzenna α-Si₁N₄, a szczególnie wielkością promienia jonowego i tym samym dopasowania jego rozmiarów do luki międzywezłowej azotku [73-74]. Niemniej jednak pewne ogólne zasady określające sekwencję przemian w układzie Ln(Y)-Si-Al-O-N (nie znaleziono w literaturze danych o przemianie $\alpha \rightarrow \beta$ dla jonów Ca²⁺) można usystematyzować w następujący sposób:

> Me-α-siałon wykrystalizowuje z fazy ciekłej o składzie Me-Si-Al-O-N przy niskiej zawartości tlenu oraz ekwiwalentnej liczbie jonów Me i Al [65] na nierozpuszczonych ziarnach Si₃N₄ [73,75], a szybkość reakcji maleje w miarę ubytku jonów Me i Al w fazie ciekłej;

przemiana β→α-sialon zachodzi powyżej temperatury trwałości α-sialonu, zależnej od rodzaju kationu tworzącego roztwór stały i wymaga obecności fazy ciekłej lub amorficznej, będącej rezerwuarem danego metalu (Y lub Ln, gdzie Ln oznacza metale z grupy lantanowców) i glinu. Jeżeli na skutek wygrzewania materiału poniżej temperatury przemiany β→α-sialon nastąpiła krystalizacja fazy szklistej w postaci melilitu La(Y)₂O₃.Si₃N₄ lub jego roztworu stałego, to reakcja:

 β -sialon + melilit $\rightarrow \alpha$ -sialon

(11)

praktycznie nie zachodzi poniżej temperatury około 1750°C, to jest temperatury topnienia melilitu z powodu bardzo niskich współczynników dyfuzji tych materiałów;

α-sialon wykazuje cechy fazy wysokotemperaturowej, ponieważ zachowanie jego struktury do temperatury otoczenia wymaga szybkiego przechłodzenia [68, 76]. Zamrożenie struktury wysoko-temperaturowej jest możliwe, ponieważ sądzi się, że przemiana α→β zachodzi z udziałem cieczy o dużej lepkości według reakcji [77]:

 α -sialon + ciecz' $\rightarrow \beta$ -sialon + M' lub G lub ciecz" (12)

gdzie: M'-melilit azotowy (roztwór stały o wzorze Me2Si1.xAlxO1.xN4.x

G - faza o strukturze granatu 3La(Y)₂O₁.5Al₂O₁;

- stabilność fazy α-sialonu w wysokiej temperaturze zależy od promienia jonowego metalu (lantanowce o wyższej liczbie atomowej) [67, 78] i stopnia podstawienia w roztworze stałym (zawartość tlenu) [79]. Najlepszą trwałością (nie zaobserwowano przemiany α→β) charakteryzują się α-sialony stabilizowane dysprozem [80-81] lub wapniem [21]. Stabilność fazy α można poprawić stosując kationy modyfikujące parami, np. Sm + Ca [82] lub Ca + Y [83], natomiast wysokie ciśnienie (2.5 6GPa) wymusza przemianę α→β nawet w temperaturze, gdzie stabilna jest faza α [84];
- przemiana α→β-sialon, jakkolwiek wymaga przebudowy sieci krystalicznej, to nie jest w ścisłym znaczeniu przemianą polimorficzną o charakterze rekonstrukcji, poniewaź wiąże się ze zmianą składu chemicznego. Obecność fazy ciekłej znacząco przyspiesza kinetykę tej przemiany, ale nie jest warunkiem koniecznym do jej zachodzenia, bo przemianie α→β musi towarzyszyć wydzielanie jonów Ln, które nie mieszczą się w strukturze β-sialonu i wraz z tlenkiem glinu generują powstanie fazy ciekłej przyspieszając szybkość przemiany [75, 80];

- odwracalne przemiany polimorficzne α↔β-sialon są związane z odwracalnymi zmianami mikrostruktury: duże, izometryczne ziarna αsialonu rozpadają się na drobniejsze, wydłużone ziarna β-sialonu podczas przemiany α→β. Przemiana w odwrotnym kierunku powoduje odtworzenie poprzedniej gruboziarnistej struktury [72].

Przedstawiony powyżej przegląd literatury ilustruje ogromne potencjalne możliwości otrzymywania ceramiki inżynieryjnej α - β -sialonowej o zróżnicowanych właściwościach, które można kształtować przez odpowiedni dobór technologii, produktów wyjściowych, obróbki termicznej itp. Z drugiej strony pokazuje również, że nie ma sialonu uniwersalnego, a wybór technologii z góry narzuca ograniczenia w możliwych do osiągnięcia właściwościach materiału.

Dokonując wyboru między ceramiką β -sialonową a kompozytami α - β brano pod uwagę fakt, że jakkolwiek możliwość kształtowania własności mechanicznych materiału drogą kontrolowanych zmian mikrostruktury przez odwracalną przemianę polimorficzną $\alpha \leftrightarrow \beta$ stanowi ogromne wyzwanie dla badacza, to jednak zakres trwałości tych właściwości wyznacza temperatura transformacji szkła (około 1000°C), powyżej której uruchomione zostają procesy degradacji z trudem osiągniętej mikrostruktury. Nie bez znaczenia jest i fakt, że otrzymanie ceramiki α sialonowej wymaga stosowania drogich dodatków spiekających w postaci Y_2O_3 lub lantanowców, a pełnię właściwości materiału osiąga się dopiero po zastosowaniu zaawansowanych technik spiekania ciśnieniowego.

Ceramika oparta na β -sialonie oferuje możliwość uzyskania materiałów o wysokiej odporności na pękanie, a problemem technicznym i naukowym jest przedłużenie tych właściwości do jak najwyższej temperatury pracy, do czego zachęca termiczna stabilność β -sialonu. Z drugiej strony jednofazowość tego materiału umożliwia wprowadzenie dwustopniowej technologii: otrzymywanie proszku + spiekanie, co wprawdzie wydłuża czas produkcji, ale stwarza możliwość zastosowania tańszych i prostszych technologii spiekania, co ma znaczenie nie tylko w krajowym przemyśle. Z powyższych względów przedmiotem badań pozostał β -sialon i oparta na nim ceramika.

2.3. Metody otrzymywania i właściwości ceramiki β-sialonowej

Intensywne badania nad ceramiką sialonową datują się od wczesnych lat osiemdziesiątych i zaowocowały produkcją przemysłową tych tworzyw pod firmową nazwą "Syalonu" [85]. Od tej pory prace koncentrują się na poprawie końcowych właściwości materiału, obniżeniu kosztów wytwarzania i poszukiwaniu nowych możliwości zastosowań, jakie potencjalnie stwarza ta ceramika. Poniżej zostaną przedstawione dotychczas znane metody wytwarzania wraz z ich charakterystyką.

29

Ceramikę sialonową można zasadniczo wytwarzać dwoma metodami:

- jednostopniową polegającą na reakcyjnym spiekaniu zaformowanej mieszaniny azotku krzemu z dodatkiem tlenku i azotku glinu oraz dodatku spiekającego,
- tradycyjną dwustopniową, która obejmuje najpierw syntezę fazy sialonowej, a następnie formowanie i spiekanie materiału w azocie.

Metoda jednostopniowa ma niewątpliwe zalety wynikające z połączenia w jedną operację procesu syntezy i spiekania, a stopień podstawienia roztworu stałego "z" można regulować składem mieszaniny wyjściowej. Jedynie tą metoda wytwarza się dostepna na rynku ceramike sialonowa. Jej ograniczenia, o czym była mowa w paragrafie 2.2, wynikają z niewielkiej ilości fazy ciekłej, która powstaje w wyniku obecności tlenku glinu w spiekanym materiale i zanika w miarę postępu tego procesu. Zagęszczanie materiału do gęstości teoretycznej wymaga zastosowania spiekania materiału w szklanych kapsułkach pod ciśnieniem izostatycznym [62] lub wprowadzenia dodatku spiekającego (najczęściej Y2O3), który podczas spiekania jest źródłem fazy ciekłej. Ta ostatnia powoduje wprawdzie krystalizacje z roztworu igłowatych ziarn β-sialonu, ale podczas studzenia zastyga w postaci fazy szklistej [86]. Ponadto technologia reakcyjnego spiekania wymaga bardzo precyzyjnej kontroli składu chemicznego, w szczególności zawartości tlenu, ponieważ zakres roztworu stałego β-sialonu w kierunku N-O jest bardzo waski i nawet niewielki nadmiar tlenu w układzie wprowadzany na przykład podczas mielenia (tlenkowe warstewki na nowotworzonych powierzchniach ziarn) prowadzi do, nieuzasadnionego względami technologicznymi, wzrostu ilości fazy ciekłej podczas spiekania. Bardzo istotna wada tej metody jest konieczność stosowania jako głównego materiału wyjściowego azotku krzemu o dużej czystości i bardzo drobnym uziarnieniu, co bardzo podnosi koszty oraz znaczna skurczliwość, towarzyszaca syntezie połaczonej ze spiekaniem.

Obniżenie kosztów jest możliwe drogą zastąpienia azotku krzemu przez krzem, który jest tańszy i dużo łatwiej się rozdrabnia oraz w znacznym stopniu niweluje skurczliwość materiału na skutek wbudowywania azotu do struktury materiału. W quasi-jednostopniowej metodzie zaproponowanej przez R. Pompe i W.M. Browna [87-88] mieszanina proszków Si, Si₃N₄, Al₂O₃ i Y₂O₃ jest formowana przez prasowanie izostatyczne, azotowana w 1370° C i ostatecznie spiekana w 1600° C. Niedogodnością tej metody jest konieczność precyzyjnej kontroli uziarnienia, powierzchni właściwej i porowatości materiału przed azotowaniem, aby zapewnić właściwy przebieg reakcji, która zachodzi z udziałem fazy gazowej. Obecność tlenku itru w tym materiale jest pożądana, bowiem umożliwia powstawanie fazy ciekłej już w 1300° C [89].

Metoda dwustopniowa otrzymywania ceramiki sialonowej zakłada otrzymywanie drobnoziarnistego β-sialonu prostszą i tańszą metodą niż azotku krzemu i nie

wymaga stosowania spiekania pod ciśnieniem izostatycznym, umożliwiając zagęszczanie bez wprowadzania dodatkowej fazy ciekłej. Składa się ona zasadniczo z dwóch etapów, czyli otrzymywania proszku i jego spiekania. Ten ostatni może być przeprowadzony jedną z dowolnych metod stosowanych w ceramice inżynieryjnej, a jego specyfika będzie zależała od właściwości i składu proszku.

Z kolei metody otrzymywania β -sialonu są charakterystyczne dla związków nietlenkowych i można je podzielić na dwie grupy:

- redukcja tlenków połączona z jednoczesnym azotowaniem,
- bezpośrednie azotowanie mieszaniny proszków Si+Al.

Proces redukcji i azotowania, w zależności od czynnika wywołującego redukcję tlenków, może przebiegać z udziałem węgla (redukcja karbotermiczna) lub amoniaku. Wśród tych procesów redukcja karbotermiczna surowców glinokrzemianowych, od czasu pierwszego szerszego opracowania Lee i Cutlera [90], spotkała się z dużym zainteresowaniem i ma bogatą literaturę. Umożliwia ona otrzymanie półproduktu dla ceramiki inżynieryjnej drogą stosunkowo prostej technologii z tanich i powszechnie dostępnych surowców, jak kaolin, glina czy odpowiednie mieszaniny tych tlenków. W chwili obecnej otrzymuje się proszek β -sialonu z kaolinu na skalę ćwierćtechniczną [91-92]. Szczegółowo metoda ta zostanie opisana w następnym rozdziale.

Synteza β-sialonu z udziałem amoniaku przebiega według reakcji:

 $(6-z)SiO_2 + 0.5z(Al_2O_3) + (8-z) NH_3 \rightarrow Si_{6-z}Al_2O_2N_{8-z} + (12-3/2z) H_2O$ (13)

co Hoch i Nair sprawdzili eksperymentalnie [93]. Taki proces pozwala na otrzymanie bardzo czystego sialonu (bez SiC) o drobnych ziarnach i w stosunkowo niskiej temperaturze 1350° C [94]. Poważną niedogodnością tej metody jest fakt, że w zakresie temperatur 900-1200° C amoniak rozkłada się na azot i wodór, który jest właściwym reduktorem, co wydatnie zwiększa ryzyko tej syntezy i czyni ją mało atrakcyjną dla produkcji przemysłowej. Ponadto obecność pary wodnej w produkcie reakcji może prowadzić do powtórnego utlenienia materiału.

Bezpośrednia synteza β -sialonu z mieszaniny proszków krzemu i aluminium napotyka trudności związane z aglomeracją bardzo drobnych ziarn tych metali, utlenianiem powierzchniowym i wzrostem temperatury podczas egzotermicznej reakcji azotowania. Rozwiązanie tych problemów przynosi zastosowanie samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej SHS [60]. Polega ona na wykorzystaniu ciepła wydzielanego w toku reakcji egzotermicznej do samoogrzania się układu do wysokich temperatur i stworzenia specyficznych warunków syntezy. Tablica 1

Właściwości ceramiki B-sialonowej w zależności od metody wytwarzania

Rodzaj materiału	Roz- twór stały (z)	Zawar- tość Y ₂ O ₃ [%wag]	Gęstość [g_cm ⁻³]	Wytrz. Na Zgin. 20°C [MPa]	Wytrz. na zgin. 1200°C [MPa]	Twar- dość [GPa]	Kryt. wartość współ. intens. napręż.K _{IC} [MPa.m ^{1/2}]	Pozy- cja lit.
SYALON (przemysł.)	*	*	3.2	400	*	18.0	5	[95]
Spiekany reakcyjnie bezciśnieniowo	0.4	14	3.2	530 #	220 #	15.3	4	[96]
Spiekany reakcyjnie HIP	0.4	14	3.26	800 #	650 #	16.3	4.4	[96]
Spiekany reakcyjnie HP w 1750°C	2	0.0	3.2	560	530	*	*	[97]
Spiekany reakcyjnie ciśn. N ₂ -0.15 MPa w 1750°C	1.0 4.0	3.0 3.0	3.17 3.10	600 170	*	*	5.7 1.6	[98]
z reakcji SHS	1.0	-	3.16	*	*	17.2	4.8	[60]
	3	-	3.07			16.5	3.2	
Sialon z redukcji	2.2	-	2.8	248		13.3	2.8	[57]
bez ciśn.	2.2	5.7	3.13	310				
Sialon z redukcji karbotermicz., 1450 °C, 100 kPa N ₂	3.0	9.0	3.31	341 ROR	241 1000° C, ROR	12.5	5.4	[58]

* - brak danych

- wytrzymałość na rozciąganie

ROR - test pierścieniowy (ring on ring)

Do otrzymywania β -sialonu zastosowano tzw. spalanie filtracyjne, gdzie reakcja zachodzi z udziałem niemetalicznego gazowego reagenta, a konieczność stosowania w tego typu reakcji SHS proszkowego rozcieńczenia złoża reagentów została zdyskontowana do tworzenia roztworu stałego z dotowaniem (in situ) jego składników [61]. Otrzymany w ten sposób β -sialon charakteryzował się dobrą podatnością na spiekanie, jakkolwiek wymagał zastosowania długotrwałego

mielenia proszku. Metoda ta jest jedną z bardziej obiecujących dróg uzyskiwania dobrej jakości proszku β -sialonu, chociaż skomplikowana aparatura do produkcji może być ograniczeniem.

Właściwości ceramiki opartej na β -sialonie zależą w znacznej mierze od jej mikrostruktury, a ta jest pochodną procesu wytwarzania. W tablicy 1 przedstawiono zestawienie tych właściwości.

Szczegółowe porównywanie własności mechanicznych tej ceramiki oznaczanej przez różnych autorów może być nieco ryzykowne, ponieważ nie zawsze podana jest objętość materiału testowana w próbie wytrzymałościowej. Niemniej jednak prezentowane wyniki potwierdzają ogólne założenia, że obecność fazy ciekłej poprawia spiekalność materiału, nawet o niskiej liczbie podstawienia, podnosi wytrzymałość na zginanie i odporność na pękanie. Materiał zachowuje te właściwości do temperatury 1000°C, a powyżej obserwuje się znaczny spadek własności wytrzymałościowych.

Poprawa własności termomechanicznych ceramiki β-sialonowej możliwa jest do uzyskania następującymi metodami dodatkowej obróbki termicznej po zakończeniu spiekania:

- obróbka termiczna poniżej temperatury eutektycznej celem krystalizacji fazy szklistej [96],
- wygrzewanie w temperaturze o 200-300°C niższej od temperatury spiekania celem odparowania fazy międzyziarnowej w postaci SiO, N₂ i par metalu [99].

Obie metody obok kosztownego dodatkowego wygrzewania materiału też obarczone są pewnymi ograniczeniami wynikającymi np. z uprzywilejowanego odparowania powierzchniowych granic ziarnowych, niestabilności wysokotemperaturowej produktów krystalizacji [100] lub ich niskiej odporności na utlenianie [101].

Z powyższych względów jedynie ceramika β -sialonowa o czystych granicach ziarnowych może spełnić oczekiwania zachowania swych własności do wysokiej temperatury. Poruszając się dalej w granicach wyznaczanych przez prostotę urządzeń technologicznych i możliwość rozszerzenia skali produkcji, ograniczamy wybór do redukcji karbotermicznej odpowiednich glinokrzemianów i konwencjonalnych metod formowania i spiekania bezciśnieniowego uzyskanego proszku β -sialonu.

2.4. Redukcja karbotermiczna w zastosowaniu do otrzymywania β-sialonu

Metoda otrzymywania azotku krzemu drogą karbotermicznej redukcji z równoczesnym azotowaniem liczy sobie niemal 100 lat, a jej zastosowanie do uzyskania β -sialonu z kaolinu po raz pierwszy przedstawili Lee i Cutler [90] blisko 20 lat temu. Polega ona na azotowaniu mieszaniny surowców glinokrzemianowych z węglem lub sadzą w temperaturze 1400-1500° C i proces ten opisuje się ogólnym równaniem, jeśli surowcem wyjściowym jest kaolin:

$$3(2S_iO_2, Al_2O_3, 2H_3O) + 15C + 5N_2 \rightarrow 2(S_iA_3O_3N_5) + 15CO + 6H_2O$$
(14)

Pomimo upływu czasu i szeroko zakrojonych badań w różnych ośrodkach na całym świecie w dalszym ciągu istnieje sporo rozbieżności dotyczących przebiegu reakcji, wpływu różnorodnych parametrów czy wyjaśnienia przebiegu reakcji. Stan wiedzy na ten temat zostanie przedstawiony w poniższym rozdziale.

2.4.1. Mechanizm chemiczny reakcji

Azotowanie kaolinu w obecności węgla obejmuje szereg reakcji tak w fazie stałej, jak i z udziałem fazy gazowej prowadząc w konsekwencji do powstania β -sialonu o wartości z=3. Lee i Cutler [90] sądzili, że reakcja azotowania mulitu przebiega zgodnie z diagramem fazowym Si-Al-O-N wzdłuż linii prostopadłej dla Al:Si=const.=1 przy ciągłym podstawianiu tlenu przez azot (linia przerywana na rys. 4a). W związku z tym kolejność pojawiania się poszczególnych faz jest następująca: $3Al_2O_3.2SiO_2 + N_2 \rightarrow faza X \rightarrow Si_2N_2O + faza X \rightarrow faza X + \beta \rightarrow \beta \rightarrow \beta + 15R \rightarrow \beta Si_3N_4 + AlN.$

Późniejsze badania Higginsa i Hendry [102] wykazały, że fazą pośrednią poprzedzającą powstanie β -sialonu jest SiC, a proces redukcji i azotowania przebiega według następującego schematu [102]:

$3(2SiO_2.Al_2O_3.2H_2O) \rightarrow 3Al_2O_3.2SiO_2 + 4SiO_2 + 6H_2O$	(15)
------------------------------------------------------------------------	------

 $4SiO_2 + 12C \rightarrow 4SiC + 8CO$

$$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiC + 3C + 5N_2 \rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5 + 7CO$$

$$\tag{17}$$

(16)

Higgins i Hendry nie wykluczają, że reakcja (17) ma bardziej skomplikowany przebieg, bo stwierdzają występowanie fazy X jako produktu wczesnego azotowania, ale nie rozwinęli tego etapu badań. Pojawienie się węglika krzemu jako fazy pośredniej i reduktora przy tworzeniu się β -sialonu potwierdzali kolejno M.E. Bowden i in.[103], A.D. Mazzoni i in. [104], H.Smolik i in. [105]. Jednakże M.E.Bowden i in. [103] sądzą, że węglik krzemu tworzy się raczej na skutek reakcji mulitu z węglem, tym bardziej że obecność korundu w sialonie pochodzącym z redukcji karbotermicznej jest powszechnie spotykana:

 $3Al_2O_3.2SiO_2 + 6C \rightarrow 2SiC + 3Al_2O_3 + 4CO \tag{18}$

Nie zmienia to faktu, że w tych warunkach SiC jest fazą nierównowagową [102], a N.N. Novikova i in. [106] sądzą, że łatwiej ulega redukcji wolna krzemionka niż ta, która jest związana w mulicie. Z kolei inni autorzy, jak M. Patel i in. [107] czy H.Yoshimatsu [108], potwierdzają obecność SiC po zakończeniu procesu azotowania, ale nie przypisują mu roli fazy pośredniej w tworzeniu się β -sialonu. W etapach pośrednich stwierdzają obecność Si₂N₂O [107] lub fazy X [108].

Sekwencja reakcji podczas azotowania połączonego z redukcją materiałów glinokrzemianowych podana przez Lee i Cutlera [90] i potwierdzana przez inne prace [102 - 108] wyraźnie sugeruje, że końcowy produkt reakcji będzie zależał od ilości węgla, który decyduje o stopniu podstawienia tlenu przez azot. Logiczną konsekwencją jest stwierdzenie, że finalnym produktem takiej reakcji przy dostatecznie dużej zawartości węgla jest mieszanina azotków krzemu i glinu. Ten stan rzeczy potwierdzają wyniki badań J.B. Baldo i in. [109], J. Mukerji i in.[110], Y.W. Cho i in. [111], Hideyuki Yoshimatsu i in. [112] i H.Smolik [113].

Pewne rozbieżności w wynikach badań dotyczą występowania faz o niskiej zawartości azotu, poprzedzających tworzenie się β -sialonu. Hipotezę Lee i Cutlera [90], że fazą pośrednią między fazą X i β -sialonem jest Si₂N₂O, potwierdzają H.Smolik [105, 113] i M.Patel [107]. Z drugiej strony Y.W. Cho i J.A. Charles [111] proponują następującą sekwencję przemian:

$$3Al_2O_3.2SiO_2 + \alpha - Al_2O_3 + nC + mN_2 \rightarrow faza X + alon \rightarrow \beta \rightarrow \beta + 15R \rightarrow \beta$$

 $\rightarrow \beta - Si_3N_4 + AlN + nCO \tag{19}$

przy czym końcowy skład fazowy (stopień podstawienia tlenu przez azot) zależy od ilości węgla w wyjściowej mieszaninie. Obecność alonu w różnych stadiach redukcji karbotermicznej potwierdzają też inni autorzy [104, 108, 110, 114]. Natomiast A.D.Mazzoni i in. [104] proponuje następujący model azotowania gliny:

$$3Al_2O_3.2SiO_2 + aSiC + bC + nN_2 \rightarrow d (faxa X) + e \beta - sialon + f alon +$$

+ a' SiO_(g) + b' CO_(g) (20)

W tej reakcji (19) pojawia się SiO jako gazowy produkt redukcji mulitu. Już I.Higgins [115] zakładał, że SiO wydziela się podczas redukcji karbotermicznej i następnie jest odprowadzane ze strefy reakcji łącznie z azotem. Potwierdzali to inni autorzy mierząc wyższe niż oczekiwano straty masy oraz osadzanie się whiskersów α -Si₃N₄ na ściankach reaktora [111]. Bardziej szczegółowe badania wykazały

jednak, że tylko część SiO uchodzi wraz z azotem, podczas gdy pozostała ilość bierze udział w reakcji azotowania [112], co symbolicznie przedstawia rys. 9.





- Rys. 9. Model karboredukcji, azotowania i straty SiO w pastylce podczas obróbki termicznej [112]
- Fig. 9. A model for the carbon reduction, nitridation and loss of SiO in the pellet during the heat treatment [112]

Wydzielanie się gazowego monotlenku krzemu jako produktu i jego udział jako reagenta podczas reakcji redukcji i azotowania obok gazowego produktu reakcji, jakim jest tlenek węgla oraz azotu, który spełnia rolę reagenta i nośnika, obrazuje stopień komplikacji tej reakcji heterogenicznej i jej zależność od ciśnienia cząstkowego reagentów i produktów.

Wyniki ostatnich badań [116] wskazują, że w wyższej temperaturze (1500° C) możliwy jest też udział gazowego Al_2O_2 w reakcji azotowania, co zwiększa ilość gazowych reagentów. Tym samym oczywista staje się zależność przebiegu tej reakcji od ciśnienia cząstkowego poszczególnych reagentów gazowych. Takie badania nie były do tej pory prowadzone.

2.4.2. Parametry kinetyczne reakcji azotowania karbotermicznego

Azotowanie karbotermiczne mieszaniny surowców należy do reakcji heterogenicznych typu ciało stałe - faza gazowa i wymaga odpowiedniego przepływu

gazu przez złoże reakcyjne. Dla danego typu reaktora kinetyka procesu będzie zależała od takich czynników, jak:

- a) parametry reaktora: temperatura reakcji, ciśnienie i przepływ gazu,
- b) parametry surowca: rozmiar ziarn (granulek) i ich porowatość, rozmiar porów i rozkład wielkości,
- c) parametry złoża: wysokość, średnica i porowatość złoża,
- d) właściwości surowca: powierzchnia właściwa, skład chemiczny i mineralogiczny, zawartość zanieczyszczeń.

ad a) Typowym reaktorem do reakcji karbotermicznej jest rura ceramiczna w układzie pionowym lub poziomym z nieruchomym złożem zapewniającym przepływ gazowego reagenta. Parametry reaktorów stosowanych przez różnych autorów przedstawiono w tablicy 2. Z opracowanego zestawienia wynika, że najlepsze warunki do otrzymania β -sialonu z kaolinu panują w temperaturze 1400-1450° C. Powyżej 1450° C różni autorzy [107,109,111] obserwowali tworzenie się faz 15R i AlN zamiast β -sialonu. Yoshimatsu [108] i Baldo [109] sądzą, że jest to wynikiem rozkładu termicznego fazy sialonowej, podczas gdy Cho i Charles [111] wiązali powstawanie fazy 15R ze zmniejszaniem parametru z β -sialonu w obecności węgla:

$4(Si_3Al_3O_3N_5) + 2$	$2C \rightarrow 2(Si_{4}Al_{2}O_{2}N_{6})$	$+ Si_2Al_8O_4N_8 + 2SiO + 2CO$	(21)
β (z=3)	β (z=2)	15R	

Ustalenie optymalnego przepływu azotu jest znacznie trudniejsze; w przeprowadzonych badaniach stosowano bardzo różne przepływy od 0 do 4000cm³/min. F.K. van Dijen i in. [123] sądzą, że szybkość reakcji powstawania β-sialonu zależy od liczby Reynoldsa. Przy niskiej liczbie Reynoldsa szybkość reakcji jest kontrolowana przez przenoszenie masy i tym samym jej wzrost można osiągnąć przez zwiększenie szybkości przepływu azotu lub zmniejszenie rozmiarów granulek.

1. Higgins i A. Hendry [102] podważają te wyniki sądząc, że jedynym czynnikiem określającym szybkość reakcji jest szybkość przepływu azotu, która określa szybkość usuwania tlenku węgla ze złoża reakcyjnego. Dopiero powyżej krytycznej wartości szybkości przepływu gazu decydującym parametrem staje się szybkość reakcji chemicznej. Z kolei badania Y.W. Cho i J.A. Charlesa [111] wskazują, że szybkość przepływu azotu ma wpływ przede wszystkim na końcowy skład fazowy produktu zmieniając ilość SiO, która uchodzi wraz z azotem ze złoża reakcyjnego.

cd. tablicy 2

Parametry reaktorów do karbotermicznego otrzymywania β-sialonu

Surowce	Kształt	Rozmiar	Rodzaj	Katali-	Tempe-	Przephow	Poz
	granul	granul [mm]	pieca	zator	ratura reakcji[°C	azotu ml/min	lit.
glina (ang.) + antracyt	sferyczne cylindryczne	1-2 Ø 1.5 i 3.5 h - 5-10	pionowy grafitowy + dystrybutor gazu		1400 - 1500	100 - 4000	102
haloizyt + sadza	X.	X	poziomy		1400	150	103
kaolin + sadza	cylindryczne	Ø - 11.4 h - 1.2	pionowy grafitowy + dystrybutor gazu		1335 - 1427		104
glina (pol) + sadza	cylindryczne	Ø 2-3 h - 20	pionowy + filtr porowaty		1380 - 1500	17 - 1700	105,113
kaolin ind. + sadza	cylindryczne	Ø - 5 h - 5	X		1450 - 1500	X	107
bajeryt, bemit + szkło kwarcowe	cylindryczne	Ø - 25 h - 4	poziomy		1350 - 1500	0 - 500	108,112
kaolin + sadza, pirofylit	cylindryczne	Ø2-6 h-5	x		1380 - 1450	X	109
Kaolin, sylimanit, pirofylit	sferyczne	x	termowaga	2% Fe ₂ O ₃	1255 - 1420	500 - 4000	110
kaolin + 3 rodzaje sadzy	cylindryczne	Ø - 1.6 h - 8	X		1400 - 1500	50 - 1000	111
montmorylo- nit, bentonit + PAN	cylindryczne	Ø - 19 h - 10	X		1000	500	114
kaolin cypryjski	sferyczne	Ø1-10	Poziomy		1500	580	58

T		F -		
1	ah	lic	n	1
			~	~

glina N.Zelandia	X	x	poziomy	10 % Fe ₂ O ₃	800 - 1500	3000 N ₂ + NH ₃	117
amorf. Al(OH) ₃ + że SiO ₂	х	x	poziomy		1000 - 1500	$N_2 + NH_3$	118
illit, kaolin	cylindryczne	Ø - 30 h - 75	x		1450	x	119
montmorylo- nit, kaolin USA + PAN, sadza lub koloidalny grafit	proszek	X	poziomy, grafitowa łódka		1200 - 1500	2500	120
montmorylo- nit + PAN	proszek	x	poziomy, grafitowa łódka		1100 - 1150	X	121
mieszanina tlenków	tabletki	Ø 25	poziomy		1100 -	200	122

X^* - brak danych

PAN - poliakrylonitryl

ad b) Postać i parametry geometryczne oraz porowatość granul tworzących złoże reakcyjne bezpośrednio wpływają na przenikanie azotu przez złoże i decydują o efektywności usuwania tlenku węgla - gazowego produktu reakcji. Ma to szczególne znaczenie przy niskich natężeniach przepływu azotu, gdy reakcja przebiega w obszarze dyfuzyjnym. F.K. van Dijen i in. [123] stwierdził występowanie zależności między średnicą granul a wydajnością procesu; podobnie J.B. Baldo i in. [109] uzyskiwali najniższe czasy reakcji dla granulek o średnicy 2 mm. Z drugiej strony 1. Higgins i A. Hendry [102] nie stwierdzili wpływu na kinetykę procesu dwóch badanych rozmiarów granul o średnicy 1.5 i 3.5 mm; podobnie J.C.T. van der Heijde [58] i E. Kokmeijer [124].

Wpływ porowatości granul na kinetykę procesu nie był badany, jakkolwiek wyższa porowatość (70% w porównaniu do 55%) jest korzystniejsza, bo zapobiega spiekaniu materiału podczas redukcji i azotowania [111].

ad c) Parametry złoża reakcyjnego, takie jak średnica, długość (wysokość w reaktorze pionowym), mają znaczący wpływ na przebieg procesu i jego wydajność, co ma szczególne znaczenie przy rozszerzaniu skali produkcji. W dotychczasowych badaniach stosowano najczęściej reaktory o średnicy 20-40 mm, natomiast wielkość złoża wahała się od jednej pastylki o masie 300 mg [110] do wsadu o znacznej masie 300 g [58].

ad d) Wpływ rodzaju surowca na kinetykę redukcji i azotowania mieszaniny glinokrzemianów należy rozpatrywać w aspekcie:

- rodzaju surowców będących źródłem Al₂O₃ i SiO₂ (glinokrzemiany bądź mieszanina odpowiednich tlenków) i węgla,
- zawartości zanieczyszczeń,
- rozwinięcia powierzchni.

Z zestawienia opublikowanych prac wynika, że najczęściej stosowanym surowcem był kaolin o różnym pochodzeniu i stopniu czystości, jakkolwiek badano również inne surowce, jak sylimanit, pirofylit [110], montmorylonit [114,121] czy odpowiednie mieszaniny boehmitu i szkła kwarcowego [108,112] lub amorficznej krzemionki i γ -Al₂O₃ [122]. Rodzaj surowca, a właściwie stosunek SiO₂:Al₂O₃ decyduje o uzyskaniu odpowiedniego stopnia podstawienia z w β -sialonie [110,119,120] i wymaga zastosowania odpowiedniej, stechiometrycznej ilości węgla.

Decydujący wpływ na szybkość reakcji ma obecność zanieczyszczeń, które w temperaturze reakcji mogą tworzyć fazę ciekłą i tym samym przyspieszyć proces redukcji i krystalizacji. Taką rolę przypisuje się kationom żelazowym [56,90,119,120]. Natomiast sądzi się, że kationy alkaliczne odparowują podczas redukcji [109,124,125], Mg tworzy spinel MgO.Al₂O₃ [124] lub odparowuje [109], Ca zwiększa zawartość fazy 15R kosztem β -sialonu [124], a tytan przechodzi w TiN [56,124]. I. Higgins [115] stwierdził pozytywny wpływ CaO i MgO na szybkość reakcji azotowania kaolinu, z tym że ilość fazy ciekłej wzrastała zauważalnie przy wzbogacaniu kaolinu w CaCO₃. Z drugiej strony obecność fazy ciekłej przyspiesza spiekanie materiału i tworzenie aglomeratów trudnych do rozbicia podczas rozdrabniania materiału [119].

Badania wpływu rozwinięcia powierzchni substratów (glinokrzemianów i węgla) na przebieg i szybkość reakcji azotowania dały jak do tej pory sprzeczne wyniki. F.K.van Dijen i in. [123] sądzą, że tworzenie się β -sialonu w wyniku redukcji karbotermicznej i azotowania zachodzi na skutek reakcji w fazie stałej, podobnie jak α -Si₃N₄ [126] i β -SiC [127]. Tym samym szybkość reakcji powstawania β -sialonu zależy od stopnia rozwinięcia powierzchni kaolinu [123] oraz wzajemnego wymieszania obu reagentów [109,110], podobnie jak ma to miejsce w przypadku karbotermicznego otrzymywania azotku krzemu [126,128,129,130]. Ponadto F.K.van Dijen i in. [123] sądzą, że stopień rozwinięcia powierzchni węgla nie zmienia kinetyki reakcji. Odmienne wyniki uzyskano w przypadku karbotermicznego otrzymywania azotku krzemu. J.P. Durham i in. [131] zauważyli, że rozdrobnienie amorficznej krzemionki nie wpływa na przebieg redukcji karbotermicznej i azotowania, jeżeli jej powierzchnia właściwa jest wyższa od 125 m²/g, a M. Ekelund i B. Forslund [132] dokumentują najwyższy stopień przereagowania dla materiału o większych ziarnach SiO₂ i najmniejszych ziarnach sadzy. Wpływ stopnia rozdrobnienia węgla (sadzy) na kinetykę powstawania β -sialonu obserwowali też Cho i Charles [111] i S.C. Zhang [133]. W świetle tych wyników Ekelung i Forslung [134] zaproponowali model reakcji w fazie gazowej dla początkowego etapu karbotermicznego azotowania SiO₂ i w zgodzie z nim pozostają wyniki świadczące o przyspieszeniu reakcji przez wprowadzanie do substratów zarodków azotku krzemu [135,136].

2.4.3. Makrokinetyczny model reakcji

W dostępnej literaturze opisano model redukcji karbotermicznej i azotowania [137] oparty na modelu ziarna Szekely'ego [138], który łączy model kurczącego się rdzenia w reakcji heterogenicznej i reakcji na porowatym katalizatorze. Przemiana jest sumą wyrazów:

$$\frac{t}{\tau} \propto g_G(x) + \hat{\sigma}^2 \left[p_p(x) + \frac{2x}{Sh^*} \right]$$
(22)

gdzie: *t*-czas potrzebny do penetracji powierzchni reakcji do głębokości l, x - stopień przemiany, τ - całkowity czas reakcji.

Pierwszy wyraz $g_G(x) = 1 - (1-x)^{1/F}$ opisuje przemianę heterogeniczną zachodzącą zgodnie z modelem kurczącego się rdzenia, gdy czynnikiem kontrolującym jest reakcja chemiczna:

$$aA_{(g)} + bB_{(s)} \rightarrow cC_{(g)} + dD_{(s)}$$

$$\tag{23}$$

przy czym F oznacza współczynnik kształtu, przybierający wartość 1 lub 2, lub 3 odpowiednio dla płaskich, cylindrycznych i sferycznych ziarn. Dla blaszkowatych ziarn kaolinu F=1 i $g_G(x)=x$.

Czas reakcji t można opisać równaniem:

$$\tau = \frac{\rho_B L_p}{bk_s f(c_A, c_B)} \tag{24}$$

gdzie: k_s - stała szybkości reakcji powierzchniowej, $f(c_A, c_B)$ - funkcja stężenia składników A i C, ρ_B - gęstość molowa składnika B (mol.m⁻³), L_p - połowa grubości ziarn kaolinu.

Własności termomechaniczne ceramiki β -sialonowej zależą od mikrostruktury, a ta jest pochodną własności proszku i metody spiekania. Najprostszy i najtańszy sposób otrzymywania β -sialonu to redukcja karbotermiczna połączona z azotowaniem odpowiednich surowców glinokrzemianowych. Wytworzona z niej ceramika charakteryzuje się jednak gorszymi własnościami w porównaniu do materiałów spiekanych reakcyjnie lub ciśnieniowo (tablica 1), a prace nad tym zagadnieniem były prowadzone głównie w Uniwersytecie Technicznym w Eindhoven [56,58], Seulu [57] oraz przez autorkę pracy na Politechnice Śląskiej [59].

Karbotermiczne otrzymywanie β -sialonu ma bogatą literaturę (paragraf 2.4), ale uzyskiwany w ten sposób materiał różni się składem fazowym, poziomem zanieczyszczeń i wielkością ziarn, co jest wynikiem stosowania różnorodnych surowców redukowanych przy zmiennych parametrach reaktora i warunkach procesu. Wśród autorów nie ma zgody co do rodzaju faz przejściowych poprzedzających powstawanie β -sialonu, wpływu różnorodnych parametrów procesu na kinetykę reakcji, roli gazowych produktów reakcji, jak CO i SiO. Prezentowane są nawet sprzeczne wyniki co do modelu reakcji: czy przebiega ona wyłącznie w fazie stałej czy z udziałem fazy gazowej. Taki stan rzeczy jest wynikiem złożoności procesu karboredukcji i stawia przed badaczem wyzwania szczególnie dogłębnej analizy dotychczasowych wyników. Z drugiej strony otwiera możliwości określenia istotnych parametrów pozwalających kontrolować przebieg procesu redukcji karbotermicznej i azotowania, a tym samym uzyskania wysokiej jakości materiału ceramicznego.

vynikiem złożoności procesu karboredukcji szczególnie dogłębnej analizy dotychczasowyc temperatury możliwości określenia istotnych parametrów procesu redukcji karbotermicznej i azotowani jakości materiału ceramicznego.
 yć spełnione tiezmienność produktów

gdzie: d_p - efektywna średnica granul, S_v - powierzchnia właściwa reaktora, D_e efektywny współczynnik dyfuzji gazu przez warstwę produktu, k - stała równowagi. Trzeci wyraz w równaniu (23) uwzględnia wnbay dufuzji gazów (zeopertów i

(25)

(26)

Trzeci wyraz w równaniu (23) uwzględnia wpływ dyfuzji gazów (reagentów i produktów) przez otoczkę gazową otaczającą ziarna, na których zachodzi reakcja. Spełnia tę rolę zmodyfikowana liczba Sherwooda Sh*:

$$Sh^* = Sh \frac{D_g}{D_e}$$
(27)

gdzie: Sh - l. Sherwooda, D_g - współczynnik dyfuzji gazu. Autorzy [137] stwierdzili, że przy odpowiednio dużej szybkości przepływu gazu dla każdej temperatury reakcji występuje krytyczny rozmiar granul, poniżej którego szybkość reakcji jest kontrolowana tylko przez szybkość reakcji chemicznej (dla temperatury 1400°C - \emptyset granul = 1 mm).

Opisany wcześniej model zawiera wiele uproszczeń, które nie mogą być spełnione podczas redukcji karbotermicznej (jednakowy rozmiar ziarn surowca, niezmienność wielkości powierzchni właściwej podczas reakcji, brak wpływu produktów gazowych - CO - na przebieg reakcji) i tym samym jego przydatność do projektowania warunków redukcji karbotermicznej ma ograniczone znaczenie.

2.5. Podsumowanie aktualnego stanu wiedzy

Tworzywa sialonowe są nowoczesnym materiałem ceramicznym o doskonałych własnościach mechanicznych i odpornościowych w niskiej i wysokiej temperaturze oraz tańszych i łatwiejszych w produkcji niż ceramika oparta na czystym azotku krzemu. W zależności od potrzeb i warunków pracy można kształtować ich właściwości balansując między idealnym materiałem a kosztami i prostotą wytwarzania. Jeżeli kryterium wyboru jest zachowanie własności mechanicznych do wysokiej temperatury pracy, to wybór musi uwzględniać ceramikę opartą na β -sialonie spiekaną bez udziału fazy ciekłej z powodów omówionych w rozdziale 2.2.

Drugi wyraz opisuje przemianę kontrolowaną przez dyfuzję gazów w porowatej

granuli. Dla sferycznych granul funkcja $p_p(x)$ dana jest równaniem:

 $p_n(x) = 1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)$

a moduł reakcji σ^2 opisuje wzór:

 $\hat{\sigma}^2 = \frac{d_p^2 \cdot k_s \cdot S_v}{24L_p D_e} \left(1 + \frac{1}{K}\right)$

3. ZAŁOŻENIA I TEZA PRACY

Z przedstawionych w przeglądzie literatury danych wynika, że ceramika α - β sialonowa stwarza potencjalne możliwości otrzymywania materiału o zróżnicowanych właściwościach, które można kształtować przez odpowiedni dobór technologii, produktów wyjściowych, obróbki cieplnej oraz innych zabiegów. Z punktu widzenia materiału ogniotrwałego, który zachowuje swoje właściwości do wysokiej temperatury pracy, najbardziej atrakcyjna okazuje się być ceramika β sialonowa z powodów opisanych w paragrafie 2.2, pod warunkiem że będzie to materiał jednofazowy, spiekany bez udziału fazy ciekłej. Przegląd metod otrzymywania i właściwości dotychczas uzyskanej ceramiki β -sialonowej wykazał, że istnieją możliwości otrzymania pełnowartościowego materiału metodą dwustopniową, tj. preparatyki proszku + spiekanie, jeżeli zostanie zrealizowany podstawowy warunek - uzyska się monofazowy, czysty chemicznie, drobnodyspersyjny proszek β -sialonu.

Tym zagadnieniom poświęcona jest przedstawiona rozprawa, w której ustalenie warunków karbotermicznego otrzymywania monofazowego, drobnodyspersyjnego proszku β -sialonu oraz określenie zależności pozwalających kształtować właściwości i trwałość materiału w wysokiej temperaturze i zmiennej atmosferze zrealizowano dla materiału otrzymywanego karbotermicznie ze stechiometrycznej mieszaniny nanoproszków amorficznego SiO₂ i γ -Al₂O₃. Drobnodyspersyjne produkty redukcji i azotowania zasadniczo bez żadnych dodatków spiekano bezciśnieniowo w atmosferze azotu.

Jak wykazano w paragrafie 2.4, karbotermiczna redukcja i azotowanie surowca glinokrzemianowego to reakcja heterogeniczna, której przebieg i rezultat zależy nie tylko od temperatury i ilości węgla zastosowanego do redukcji, co nie budzi wątpliwości, ale też od szeregu innych parametrów procesu (przepływ azotu, średnica granul, powierzchnia właściwa reagentów, poziom zanieczyszczeń), dla których, jak do tej pory, uzyskiwano sprzeczne wyniki badań (paragraf 2.4.1 i 2.4.2). Szczegółowa analiza dotychczasowych wyników prac eksperymentalnych daje podstawę do postawienia tezy, że przy odpowiedniej szybkości przepływu azotu przebieg reakcji karbotermicznej i azotowania jest kontrolowany przez ciśnienie

cząstkowe produktów reakcji, głównie CO(g), SiO(g) i Al(g) w złożu reakcyjnym. Zatem uzyskanie wpływu na przebieg reakcji i skład fazowy można zrealizować kontrolując następujące parametry i warunki procesu:

- należy dobrać odpowiednią ilość azotu w stosunku do powierzchni właściwej reagentów i ich masy w celu zapewnienia odpowiedniego ciśnienia cząstkowego reagentów gazowych,
- szybkość przepływu azotu przez złoże musi być dostosowana do kinetyki wydzielania gazowego CO i jego odprowadzania ze strefy reakcji,
- w związku z podwójną rolą azotu jako nośnika i reagenta jego przepływ przez złoże powinien się odbywać z równomierną prędkością, co można uzyskać w przypadku wąskiej dystrybucji średnicy porów przelotowych i braku uprzywilejowanych kanałów przepływu,
- dla zapewnienia jednorodności reakcji faza gazowa ciało stałe należy wyeliminować zanieczyszczenia, które mogłyby być źródłem fazy ciekłej, zmieniającej kinetykę reakcji.

Z przedstawionych uwarunkowań wynika, że opierając się na istniejących przesłankach termodynamicznych i kinetycznych można sterować procesem redukcji karbotermicznej i azotowania w taki sposób, który zapewni otrzymanie monofazowego materiału o założonym stopniu podstawienia. Wychodząc z tego założenia oraz uwzględniając przesłanki, jakie nasuwa analiza dotychczasowych prac, sformułowano następującą tezę pracy:

"dobór odpowiednich warunków karboredukcji i uwzględnienie roli gazowych reagentów podczas azotowania określonej mieszaniny glinokrzemianowej prowadzi do powstania monofazowego β -sialonowego materiału, który po rozdrobnieniu i bezciśnieniowym spiekaniu daje się kształtować w ogniotrwałą ceramikę stabilną do wysokiej temperatury".

4. BADANIA WŁASNE

4.1. Zakres i program realizacji pracy

Zgodnie z przyjętymi założeniami oraz tezą szczegółowe badania objęły ceramikę β -sialonową spiekaną przy ciśnieniu atmosferycznym bez specjalnych dodatków z proszku monofazowego otrzymanego drogą karbotermicznej redukcji. Zakres badań określały problemy, które należało w pracy rozwiązać, aby otrzymać jednofazowy, drobnodyspersyjny proszek β -sialonu, który po spiekaniu swobodnym daje ceramikę o zakładanych właściwościach, trwałą do wysokiej temperatury. Tematyka realizowanych badań obejmuje zatem dwa główne wątki:

- zagadnienia badawcze związane z technologią otrzymywania β-sialonu metodą karbotermiczną,
- zagadnicnia trwałości ceramiki β-sialonowej w wysokiej temperaturze i zróżnicowanym środowisku gazowym.

Poza sferą zainteresowania obecnej pracy znalazły się zagadnienia związane z technologią wytwarzania ceramiki β -sialonowej, tzn. optymalizacja składu ziarnowego, formowania i zagęszczania, warunków spiekania itp. Uznano, że istnieją racjonalne przesłanki, by sądzić, że procesy te, jakkolwiek bardzo istotne z punktu widzenia opracowania technologii produkcji ceramiki sialonowej, będą przebiegać zgodnie z dyfuzyjnym modelem spiekania bez udziału fazy ciekłej. Spodziewano się otrzymać materiał jednofazowy pozbawiony domieszek generujących fazę ciekłą. Nie bez znaczenia jest fakt, że równolegle w Katedrze Nauki o Materiałach Politechniki Śląskiej w Katowicach i Katedrze Chemii Ciała Stałego i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Technicznego w Eindhoven jest realizowana praca doktorska A.Kudyby-Jansen "Aqueous processing of α - β sialon ceramics" obejmująca wymienione zagadnienia [139-141]. Autorka niniejszego opracowania korzystała z doświadczeń wynikających z tej pracy przy ustalaniu parametrów technologii spiekania ceramiki β -sialonowej.

4.2. Warunki procesu redukcji karbotermicznej

4.2.1. Analiza termodynamiczna trwałości faz w układzie Si-Al-O-N-C

Przedstawione w rozdziale 2.1 diagramy współtrwałości faz są zawężone do współistnienia faz skondensowanych i jako takie mogą mieć znaczenie przy badaniach izotermicznych, obejmujących spiekanie różnych faz sialonowych, przy założeniu że prężności par tych faz są pomijalnie małe. Mogą mieć również zastosowanie przy spiekaniu ciśnieniowym. Ich przydatność jest jednak ograniczona przy rozpatrywaniu zjawisk zachodzących podczas syntezy β -sialonu przez redukcję karbotermiczną i azotowanie.

Dla potrzeb niniejszego opracowania i pełniejszego zrozumienia badanego układu przeprowadzono analizę termodynamiczną trwałości faz skondensowanych i gazowych w zależności od składu i ciśnienia gazu w danej temperaturze i przy określonej aktywności węgla. Obliczenia przeprowadzono oddzielnie dla układu Si-C-O-N oraz Al-C-O-N ograniczając w ten sposób rozważania do układów czteropierwiastkowych. Obliczenia prowadzono przy pomocy programu HSC [142], którego baza danych jest oparta na tablicach JANAF [143] i nowszych [144], jakkolwiek nie zawiera ona danych dotyczących faz występujących w układzie Si-Al-O-N z wyjątkiem czterech głównych faz. Istniejącą bazę danych uzupełniono więc o standardową entalpię swobodną (potencjał termodynamiczny) alonu według wzoru opracowanego przez H.X. Willemsa i in. [31]:

$$G^{o}_{alon} = -16467302 + 3324.111T J.mol (Al_{23}O_{27}N_5)^{-1}$$
(28)

Dane dotyczące tlenoazotku krzemu wykazują pewne rozbieżności w zakresie otrzymywania materiału, jego składu chemicznego i czystości, zależności c_p od temperatury oraz wartości potencjału termodynamicznego tworzenia. Po krytycznej analizie danych przedstawionych przez Fegleya [145], Blegena [146] i Hillerta [147] uznano, że do wzoru przedstawionego przez Hillerta:

 $G^{o}_{Si2N2O} = -966832 + 731.008T - 111.7238T \ln T - 0.005872T^{2} - 2185000T^{-1} J.(molSi_{2}N_{2}O)^{-1}$ (29)

dostał się błąd edytorski i w związku z tym prześledzono jego procedurę obliczeń.

Wyznaczono współczynniki A, B, C i D z tabelarycznego zestawienia c_p dla zakresu temperatury 298-2500 K podanego przez Fegleya [145], a wartości entalpii i entropii wzięto z opracowania Blegena [146]. Wyniki obliczeń zachowano w bazie danych HSC w następującej postaci: H= -910400 [J.mol⁻¹]; S= 45.3 [J.mol⁻¹.K⁻¹]; c_p = 110.854 + 12.137*10⁻³*T - 40.989*10⁵*T⁻² + 0.002*10⁻⁶*T² [J.mol⁻¹.K⁻¹]. Stwierdzono również, że zmiana znaku w ostatnim wyrazie wzoru Hillerta [147] z

", " na ", +" (+2185000T⁻¹) daje zbliżone wyniki: H= -918342 J.mol⁻¹; S=45.35 J.mol⁻¹.K⁻¹; $c_p=111.724+11.744*10^{-3}*T-43.7*10^{5}*T^{-2}$ [J.mol⁻¹.K⁻¹].

Dane azotku krzemu zweryfikowano i uzupełniono o fazę α -Si₃N₄ zgodnie z krytycznym opracowaniem S.Durhama i in. [148] oraz W.Koszczenki [149].

W obliczeniach termodynamicznych korzystano również z programu komputerowego F*A*C*T on line (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics) w wersji dostępnej w Internecie [150]. Jest ona uboższa od wersji orginalnej F*A*C*T 2.1 [151], ponieważ nie daje możliwości wprowadzania własnych danych (tlenoazotki Si i Al) i nie zawiera opcji wprowadzania zmiennych współczynników aktywności dła roztworów stałych.



Rys. 10. Obliczony równowagowy skład fazowy dla zespołu reagentów SiO₂+6C+100N₂ przy ciśnieniu 10⁵ Pa w zależności od temperatury w zakresie 500-1700 °C [HSC]

Fig. 10. Calculated equilibrium phase assemblage for the reactants: SiO₂+6C+100N₂ at 10⁵ Pa pressure over temperature range 500-1700 °C [HSC]

Dla układu czteroskładnikowego przy równowadze trzech faz stałych i fazy gazowej, zgodnie z regułą faz, pozostają dwa stopnie swobody. Zakładając stałe ciśnienie gazu (10⁵ Pa), aktywności a=1, można dla danej reakcji, w danej temperaturze i dla

założonych stężeń wyjściowych reagentów obliczyć równowagowy skład fazowy, tzn. taki, dla którego wartość potencjału termodynamicznego układu przyjmuje wartość minimalną. Wyniki tej analizy dla składu reagentów: $SiO_2 + 6C + 100 N_{2 (g)}$ w zakresie temperatur 500-1700°C przedstawiono w formie graficznej na rys. 10. Dla czytelności rysunku (tego oraz następnych) pomijano z reguły zawartość faz gazowych (N₂, CO, CO₂) oraz faz, których stężenie nie przekraczało 0.1 mola. Na niektórych rysunkach (rys. 11 i 12) zrezygnowano z przedstawiania obecności węgla, czasem przedstawiano zawartość $SiO_{(g)}$. Uproszczenia dotyczą jedynie formy graficznej i nie miały wpływu na przeprowadzone obliczenia.



Rys. 11. Obliczony równowagowy skład fazowy dla zespołu reagentów SiO₂+100N₂+nC (n=0.1-4 mol) przy ciśnieniu 10[°] Pa w temperaturze 1450[°]C (1723.15 K) [HSC]



W warunkach równowagowych przy znacznym nadmiarze azotu (ale przy ciśnieniu 10^5 Pa) i węgla w stosunku do stechiometrii mamy do czynienia ze współistnieniem $Si_2N_2O + C + SiO_2$ aż do temperatury 1400° C; powyżej 1500° C fazą równowagową w obecności węgla staje się SiC. Pomiędzy tymi temperaturami równowagowy skład fazowy zależy od ilości węgla w układzie (rys. 11).



50

- Rys. 12. Obliczony równowagowy skład fazowy dla zespołu reagentów: SiO₂+1.9C + nN₂ (n=0.1-120 mol) (a) i SiO₂+2.1C+nN₂ (n=0.1-120 moli) (b) przy ciśnieniu 10⁵ Pa w temperaturze 1450 °C (1723.15 K) [HSC]
- Fig. 12. Calculated equilibrium phase assemblage for the reactants: SiO₂+1.9C +nN₂ (n=0.1-120 m) (a) and SiO₂+2.1C+nN₂ (b) at 10⁵ Pa pressure at the temperature 1450°C (1723.15 K) [HSC]

51

W temperaturze 1450°C stechiometryczna ilość węgla (1.5 mola) jest potrzebna do utworzenia maksymalnej ilości tlenoazotku krzemu:

$$SiO_2 + 1.5C + 0.5N_{2(g)} \rightarrow 0.5 Si_2N_2O + 1.5 CO_{(g)}$$
 (30)

jakkolwiek jest ona nieco niższa (0.379 mola) od oczekiwanej wartości 0.5 mola ze względu na dość wysoką prężność SiO_(g) (p_{si0} =17 Pa).

Azotek krzemu, faza β , jest fazą równowagową w temperaturze 1450° C, jeżeli zawartość węgla w układzie reagentów SiO₂+100N₂+nC jest w granicach n=1.2-3 moli, a prężność pary p_{sio} jest wówczas niższa (około 8.7 Pa) niż w równowadze z Si₂N₂O i mniejszymi zawartościami węgla (np. p_{sio} = 57.8 Pa dla 1 mola C).

Najwyższa zawartość β -Si₃N₄ (0.329 mola) występuje w równowadze z 2.1 mola C, a więc nieco wyższej, niż wynika to ze stechiometrii. W tych samych warunkach w równowadze pozostaje 0.11 mola SiC. Zwiększanie zawartości węgla w układzie powyżej 1.9 mola C prowadzi do wzrostu ilości SiC kosztem azotku.



- Rys. 13. Obliczone równowagowe ciśnienie cząstkowe produktów gazowych jako funkcja nadmiaru N, w układzie SiO, +2C+nN, w temperaturze 1450°C (1723.15 K)
- Fig. 13. Calculated equilibrium partial pressure of gaseous species as a function of total excess N_2 in the SiO₂+2C+nN₂ system at 1450 °C (1723.15 K)

Tablica 3

Obliczone równowagowe ciśnienie cząstkowe gazowych produktów reakcji w 1450 ℃ (1723.15 K) [F*A*C*T - EQUILIB]

$SiO_2 + 2C + 100 N_{2(g)}$		$Al_2O_3 + 3C + 100 N_{2(g)}$		
Gaz	Ciśn. cząstkowe [Pa]	Gaz	Ciśn. cząstkowe [Pa]	
N ₂	9.80 * 10 ⁴	N ₂	9.70 * 10 ⁴	
СО	$1.96 * 10^3$	CO	$2.94 * 10^3$	
SiO	9.94	CO ₂	1.25 * 10-2	
(CN) ₂	6.71 * 10 ⁻³	(CN) ₂	5.73 * 10-3	
CO_2	5.16 * 10 ⁻³	Al	4.51 * 10 ⁻³	
Si	1.73 * 10 ⁻³	CN	1.02 * 10 ⁻³	
CN	1.11 * 10 ⁻³	Al ₂ O	7.54 * 10 ⁻⁵	
SiN	9.69 * 10 ⁻⁴	C ₂ N	$6.03 * 10^{-6}$	
Si ₂ N	3.04 * 10 ⁻⁵	N	8.55 * 10-7	
SiC ₂	1.37 * 10 ⁻⁵	NO	$3.04 * 10^{-7}$	
Si ₂ C	1.20 * 10-5	C ₂ O	$1.30 * 10^{-7}$	
C_2N	7.03 * 10-6	C ₄ N ₂	1.07 * 10 ⁻⁷	
N	8.59 * 10 ⁻⁷	CNN	$2.06 * 10^{-8}$	
NO	1.89 * 10-7	NCO	$1.63 * 10^{-8}$	
Si ₂	1.47 * 10-7	C102	6.43 * 10 ⁻⁹	
C_4N_2	1.46 * 10 ⁻⁷	С	2.57 * 10-9	
C ₂ O	9.34 * 10 ⁻⁸	0	$2.09 * 10^{-9}$	
CNN	2.24 * 10 ⁻⁸	C ₃	1.23 * 10 ⁻⁹	
NCO	1.09 * 10 ⁻⁸	Al	$3.35 * 10^{-10}$	
C ₃ O ₂	3.08 * 10-9	(AlO) ₂	1.97 * 10 ⁻¹⁰	
С	2.77 * 10 ⁻⁹	AIN	1.21 * 10 ⁻¹⁰	
SiC	2.24 * 10-9	C ₂	3.86 * 10 ⁻¹¹	
C ₃	1.54 * 10-9	N ₃	2.63 * 10 ⁻¹¹	
0	1.29 * 10 ⁻⁹	AIC	2.40 * 10 ⁻¹¹	

Duży wpływ na równowagowy skład fazowy w układzie reagentów $SiO_2+nC+pN_{2(g)}$ ma ilość nadmiarowego azotu. Stechiometryczna zawartość azotu przy ciśnieniu całkowitym 10⁵ Pa i zawartości 1.9 mola C pozostaje w równowadze z 0.41 mola Si_2N_2O i dopiero przy zawartości azotu powyżej 20 moli równowagowa ilość tlenoazotku zbliża się do stechiometrycznej. Przy wyższych zawartościach azotu (30-70 moli) w równowadze z tlenoazotkiem pozostaje węglik krzemu i dopiero tak znaczny nadmiar azotu jak 70 moli eliminuje SiC jako fazę równowagową (rys. 12-13). Te wyniki świadczą o tym, że azot spełnia nie tylko rolę reagenta, ale i

"rozcieńczalnika" gazowych produktów reakcji przez zmianę wartości ciśnień cząstkowych gazowych produktów reakcji CO_(g) i SiO_(g).

Na rys. 13 przedstawiono wpływ ilości azotu (ciśnienie całkowite 10^5 Pa) na ciśnienie cząstkowe głównych produktów gazowych reakcji $CO_{(g)}$ i $SiO_{(g)}$ oraz zaznaczono granice, powyżej których aktywność danej fazy osiąga wartość 1. Obliczenia te potwierdzają, że wysokie ciśnienie cząstkowe $CO_{(g)}$ hamuje tworzenie się produktów (początkowo tlenoazotku krzemu), a wpływ ilości azotu na ciśnienie produktów reakcji staje się nieznaczny dopiero powyżej obecności 60 moli N₂.

Inne produkty gazowe tej samej reakcji: $CO_{2(g)}$, $Si_{(g)}$, $CN_{(g)}$ i in. osiągają równowagowe ciśnienie cząstkowe poniżej $0.5*10^{-2}$ Pa, a więc ich wpływ na przebieg procesu redukcji może być pominięty (tablica 3). Tlen w rozważanym układzie znajduje się głównie w postaci atomowej ($p_0=10^{-9}$ Pa, $p_{0,2}=10^{-15}$ Pa).



Rys. 14. Obliczony równowagowy skład fazowy dla zespołu reagentów Al₂O₃ + 3C + 20N₂ przy ciśnieniu 10^s Pa w zależności od temperatury [HSC]. Składniki gazowe pominięto na rysunku

Fig. 14. Calculated equilibrium phase assemblage for the reactants: $Al_2O_3 + 3C + 20N_2$ at 10^5 Pa pressure over the temperature range 1000 - 1600 °C [HSC]. Gaseous reagents are not shown on the picture





Fig. 15. Phase stability diagrams at 1450 °C (1723 K) [HSC]: a) in the Si-N-O system, b) in the Al-N-O system; units of partial pressure: [atm]

W układzie Al-O-N-C przy ciśnieniu azotu 10^5 Pa współistnieją w równowadze z węglem tlenek i azotek glinu, a powyżej temperatury 1640° C (1913 K) również alon (rys. 6). Węglik glinu Al₄C₃ może występować w równowadze z Al₂O₃ i AlN dopiero wtedy, gdy ciśnienie cząstkowe azotu jest bardzo małe (p_{N2} =10 Pa dla a.=1 w temperaturze 1750°C).

55

Prężność pary podtlenków Al₂O_(g) jest znacząco niższa (4 rzędy wielkości) niż par SiO_(g), a głównym nośnikiem glinu w fazie gazowej są pary Al_(g) (4.5*10⁻³ Pa). Niska lotność związków glinu powoduje, że równowagowy skład fazowy reagentów:

$$4I_2O_3 + 3C + nN_{2(g)} \tag{31}$$

jest zgodny ze stechiometrią dla n=20 moli, a azotek glinu AlN jest jedyną fazą stałą w równowadze z azotem powyżej temperatury 1450° C (1723 K) - rys. 14.

Diagramy stabilności fazowej w zależności od ciśnienia cząstkowego tlenu w temperaturze 1450° C dla obu rozważanych układów przedstawiono na rys. 15. Potwierdzają one wyższą stabilność związków aluminium w porównaniu z krzemem przy niskich ciśnieniach cząstkowych tlenu i azotu.

W świetle przeprowadzonych obliczeń termodynamicznych staje się oczywiste, że najkorzystniejsze warunki do uzyskania faz azotkowych w drodze karboredukcji istnieją w zakresie temperatur 1400-1450° C (rys. 10 i rys. 14), w obecności stechiometrycznej ilości węgla do redukcji SiO₂ (2C:SiO₂ - rys. 11) oraz znacznego nadmiaru azotu (rys. 12 - 13). Możliwość tworzenia roztworów stałych w β -Si₃N₄ powinna prowadzić do obniżenia prężności par SiO_(g) nad β -Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z} i tym samym zwiększyć jego stabilność w porównaniu do czystego azotku krzemu.

4.2.2. Urządzenia i materiały użyte w redukcji karbotermicznej

Eksperymenty redukcji karbotermicznej i azotowania prowadzono w reaktorze przedstawionym na rys. 16, znajdującym się w TUE. Konstrukcja reaktora umożliwiała kontrolę przepływu gazu przez reaktor i wydzielenie komory reakcyjnej na skutek zastosowania włóknistych przegród spełniających rolę dystrybutora gazu. Regulując szybkość wypływu gazu z reaktora można było zwiększyć ciśnienie gazu w strefie przedreakcyjnej do 0.11 MPa. Zastosowane rozwiązanie umożliwiało zmianę przepływu azotu w granicach 0-35 l/godz. Analizator (Defor, firmy MAIHAK) pozwalał na rejestrację stężenia objętościowego $CO_{(g)}$ w gazie poreakcyjnym. Do eksperymentów stosowano azot o zawartości 20 v ppm O_2 .

Piec ogrzewany oporowo z rurą sylimanitową o średnicy $\emptyset = 30$ mm zapewniał uzyskanie wyrównanej temperatury (± 5°C) na długości 20 cm. Wybór materiału, z którego zrobiona jest rura, był nieprzypadkowy. Jeżeli podczas reakcji zachodziłaby

również redukcja na powierzchni ścian reaktora, to skład cząstek gazowych pochodzących z rury nie powinien zaburzać przebiegu reakcji. Programator zapewniał ogrzewanie pieca z określoną szybkością i utrzymywanie żądanej temperatury na poziomie $\pm 1^{\circ}$ C w punkcie pomiaru. Studzenie odbywało się w sposób swobodny.

Materiałem wyjściowym do karboredukcji była mieszanina bardzo czystych tlenków o nanometrycznej wielkości ziaren: γ -Al₂O₃ (Alumina C, Degussa), amorficznej krzemionki (Aerosil OX50, Degussa) oraz sadzy węglowej (Elftex 125, Cabot). Ich charakterystykę przedstawiono w tablicy 4. Mieszaninę zestawiano zgodnie ze stechiometrią składu 6SiO₂+3Al₂O₃+15C, co przy stosunku molowym Si:Al=1:1 powinno prowadzić do uzyskania β -sialonu o z=3, zgodnie z reakcją:

$$6SiO_2 + 3Al_2O_3 + 15C + 5N_{2(g)} \rightarrow 2Si_3Al_3O_3N_5 + 15CO_{(g)}$$

$$(32)$$



- 1) próbka (a specimen)
- izolacja przegroda z włókien Al₂O₃ (an isolation barrier of alumina fibres)
- 3) wlot gazu (gas inlet)
- 4) wylot gazu (gas outlet)
- 5) termopara (a thermocouple)

- 6) miernik stężenia CO (CO analyser)
- 7) rotametry (rotameters)
- 8) manometr (a manometer)
- 9) programator pracy pieca(a programmer of the furnace)
- 10)rura sylimanitowa (a sylimanite tube)

Rys. 16. Schemat reaktora do karbotermicznego otrzymywania β-sialonu

Fig. 16. An experimental reactor for carbothermal production of β -sialon

57

Materiał przeznaczony do redukcji był zaformowany w postaci pastylek o średnicy $\emptyset \approx 30 \text{ mm}$ i grubości 4-5 mm umieszczanych poprzecznie do przepływu azotu. Takie rozwiązanie wymuszało przepływ całego gazu przez porowatą próbkę. Jednakże skurczliwość materiału podczas redukcji, średnio 20%, zmieniała ten układ prowadząc do uprzywilejowanego przepływu gazu nad próbką. Masa próbek stosowanych w pojedynczym eksperymencie była zróżnicowana od pojedynczej pastylki (m \approx 3.0 g) do dużych prób (m \approx 300 g).

Redukcję karbotermiczną prowadzono również na termowadze (NETZSCH STA 409), gdzie próbkę o masie ≈ 100 mg umieszczano na podstawce termowagi rejestrując zmiany masy w zakresie temperatury 20-1600° C i podczas swobodnego przepływu azotu przez komorę reakcyjną. Wykonano również badania TG, DTG i DTA próbek umieszczonych w tyglu i wygrzewanych w atmosferze azotu, powietrza i helu.

Tablica 4

Skład chemiczny i właściwości materiałów do redukcji karbotermicznej

Właściwość	Jednostka	Aerosil OX50	Alumina C	Sadza węglowa	Kaolin Monarch
Powierzchnia właściwa	m² /g	50	100	27	6.7
Rozmiary ziarn	Nm	40	20	200	2000
Gęstość nasypowa	g/1	130	60	270	-
Straty prażenia	% wag.	•	•	Zawartoś popiołu <0.1	13.9
Punkt izoelektryczny przy pH		≤4.0	9.0	-	-
Analiza chemiczna [% wag.]	Al ₂ O ₃	< 0.05	> 99.6		40.3
	SiO ₂	> 99.8	< 0.1		43.1
	Fe ₂ O ₃	< 0.003	< 0.2		0.3
	TiO ₂	< 0.03	< 0.1		1.7
	MgO				0.01
	CaO				0.03
	Na ₂ O				0.03
	K ₂ O		-		0.06
	С			> 98	

4.2.3. Przygotowanie materiału do redukcji

Do przygotowania homogenicznej mieszaniny trzech składników o nanometrycznej wielkości ziaren i różnych własnościach powierzchniowych wybrano zawiesinę wodną. Uzyskanie pożądanego stopnia wymieszania tych składników w materiale odlewanym wymaga otrzymania stabilnej zawiesiny, tak aby podczas suszenia nie następowała segregacja składników. Reakcje powierzchni ziarn obu tlenków w środowisku wodnym i zależność potencjału zeta od pH przedstawiono na rys. 17.

Dodatnio naładowane cząstki γ-Al₂O₃ będą reagowały gwałtownie z ziarnami amorficznej krzemionki, których powierzchnia w obojętnym roztworze wodnym przybiera ujemny ładunek znacznej wartości. Połączenie obu proszków, które ponadto charakteryzują się znacznym rozwinięciem powierzchni, w obojętnej zawiesinie wodnej prowadzi do powstania trwałego żelu, który po wysuszeniu daje materiał o znacznej porowatości. Niestety nie udało się do takiego żelu wprowadzić drobnozdyspergowanego węgla. Stopień rozprowadzenia węgla szacowano wzrokowo, na podstawie barwy żelu.

Sporządzenie stabilnej zawiesiny wodnej γ -Al₂O₃ + SiO₂ jest możliwe w zakresie wysokiego pH (powyżej 10) lub bardzo niskiego (poniżej 2) - rys. 17.

Osobnym problemem, który musiał zostać rozwiązany, było wprowadzenie do zawiesiny sadzy węglowej, która ma własności hydrofobowe i dla zapewnienia równomiernej dyspersji wymaga zastosowania polimerowego środka powierzchniowo czynnego. Z analizy podstawowej literatury przedmiotu [153-159] wynika, że możliwe jest użycie jednego z kilku polimerowych związków używanych do dyspersji cząstek węgla i możliwych do połączenia z obydwoma tlenkami.

Wstępne testy wykazały, że przez dobór odpowiedniego środka powierzchniowo czynnego dla węgla oraz zmianę pH możliwa jest (w pewnym zakresie) kontrola dystrybucji trzech głównych składników, których stopień wymieszania może mieć wpływ na przebieg redukcji karbotermicznej. W związku z powyższym zaplanowano otrzymanie półproduktów w następujących wariantach:

- optymalna dystrybucja wszystkich składników,
- maksymalna porowatość materiału, dystrybucja składników jako parametr drugorzędny,
- zaburzony rozkład cząstek węgla przy zachowaniu optymalnego wymieszania składników tlenkowych.





Rys. 17. Zależność potencjału ξ niektórych tlenków od pH zawiesiny [152]Fig. 17. Zeta-potential of some oxides vs pH of water suspension [152]



Rys. 18. Lepkość 14% zawiesiny 37-Al2O3 +6 SiO2 + 15C

Fig. 18. Viscosity of the aqueous 3γ -Al₂O₃ + 6SiO₂ + 15C suspension with 14 wt% of solids

Przeprowadzone testy sedymentacyjne wykazały, że najbardziej efektywny w uzyskaniu wodnej zawiesiny węgla był 9-10-etoxyoctylofenol znany pod nazwą handlową jako Triton X-100. Jednakże jego oddziaływanie na powierzchnię ziarn krzemionki było tak intensywne, że uzyskiwano żelowatą zawiesinę przy zaledwie kilkuprocentowym stężeniu cząstek stałych. Ta zawiesina zapewniała jednak dużą porowatość masy po wysuszeniu, a wzrokowa ocena barwy (czarna) pozwalała przypuszczać, że została zachowana znakomita dystrybucja cząstek węgla. Taka mieszanina pod nazwą "żel" została zaformowana w postaci pastylek i użyta w badaniach karboredukcji jako najbardziej porowaty materiał.

Z pozostałych środków powierzchniowo czynnych, aktywnych w dyspersji cząstek sadzy wybrano środek o nazwie CG-6 (poliizobutan amidowy), który stwarzał możliwości przygotowania stabilnej zawiesiny. Wyniki badania lepkości trójskładnikowej zawiesiny o zawartości 14% cz.stałych przedstawiono na rys. 18.

Eksperymentalnie (testy sedymentacyjne, badania lepkości, wizualna ocena barwy) ustalono, że najbardziej stabilną zawiesinę zawierającą około 25% cz. stałych uzyskano w wyniku następującej procedury:

sadza węglowa + woda + CG-6

mieszadło śmigłowe

ultradźwięki

wprowadzanie y-Al₂O₃

ultradźwięki

dodatek HNO₁ do pH \leq 2

ultradźwięki

wprowadzanie krzemionki Aerosil OX50

mieszanie

kontrola pH, ewentualny dodatek HNO3

Zaburzony rozkład rozmieszczenia ziarn sadzy węglowej w mieszaninie zrealizowano przez zmianę kolejności dozowania składników. Sadza wymieszana z wodą i środkiem powierzchniowo czynnym została dodana do zawiesiny jako ostatni składnik. Pozwoliło to na przezwyciężenie hydrofobowych właściwości sadzy i rozbicie jej aglomeratów, ale ograniczyło dystrybucję cząstek węgla w zawiesinie wodnej tlenku glinu i krzemionki, a na powierzchni wysuszonych pastylek pozostały widoczne "smugi".

Charakterystykę wysuszonych pastylek przedstawiono w tablicy 5. Pomiary porowatości wykonano w porozymetrze rtęciowym (Micromeritics Pore Sizer 9310). Przygotowanie materiału obejmowało również usunięcie polimerowego składnika i produktów rozkładu kwasu azotowego. Analiza DTA/TG wykazała, że wygrzanie próbek w temperaturze do 450° C powinno usunąć powyższe składniki. Wygrzany materiał przechowywano w eksykatorze.

Tablica 5

Charakterystyka tekstury materiału do redukcji karbotermicznej

Materiał	Gęstość pozorna	Porowatość	Powierzchnia Właściwa	Przeciętna średn. porów
	[g_cm ⁻³]	[% obj.]	[m ² g ⁻¹]	[mm]
pastylki ze stabilnej zawiesiny	0.88	61.4	77.2	0.0370
pastylki z żelu	0.68	70.5	77.6	0.0512
pastylki z ograniczonym wymieszaniem węgla	0.85	63.0	77.3	0.0369

4.2.4. Określenie wpływu parametrów reakcji na skład fazowy produktu

4.2.4.1. Wpływ temperatury na przebieg reakcji

W celu określenia wpływu temperatury na przebieg redukcji karbotermicznej i azotowania wykonano badania rejestracji zmian masy (TG, DTG) i efektów cieplnych (DTA) w zakresie temperatur 20-1600° C, przy zmiennym przepływie azotu (50-200 ml/min) i zmiennej szybkości ogrzewania (10 i 15°C/min). Przed rozpoczęciem pomiarów przez urządzenie przepuszczano azot przez 60 min. Pomiary wykonano na urządzeniu (NETZSCH STA 409). Próbkę umieszczano w tygielku korundowym lub bezpośrednio na podstawce termowagi. W tym ostatnim przypadku możliwa była tylko rejestracja TG i DTG. Przykładowe krzywe DTA i DTG zamieszczono na rys. 19a. Druga seria badań dotyczyła izotermicznego wygrzewania w reaktorze (2 godz.) w zadanej temperaturze (1100-1450°C), przy ustalonym przepływie azotu (200 ml/min) pojedynczej pastylki o masie około 2 g. Szybkość nagrzewania pieca - 5°C/min. Wysuszoną pastylkę ważono (± 0.0001 g), mierzono średnicę i wysokość (± 0.01 mm) przed i po procesie azotowania. We wszystkich eksperymentach stosowano azot o czystości 20 ppm O₂. Przed rozpoczęciem ogrzewania przepłukiwano reaktor azotem przez około 30 min i sprawdzano szczelność instalacji. Podczas reakcji utrzymywano stałe nadciśnienie azotu około 0.11 MPa.

Po zakończeniu procesu niektóre próbki badano w porozymetrze rtęciowym (Micromeritics Pore Sizer 9310). Ponadto fragmenty azotowanych pastylek rozdrabniano w ręcznym moździeżu i przeznaczano do analizy fazowej (RIGAKU) oraz analizy termicznej w powietrzu (DTA i TG). Ubytek masy azotowanych wcześniej próbek, rejestrowany na krzywej TG, był związany z wypalaniem węgla resztkowego, który nie wziął udziału we wcześniejszym procesie redukcji i azotowania. Powyżej temperatury 950°C obserwowano przyrost masy na krzywej TG, co było związane z utlenianiem faz azotkowych. Na rys. 19b zamieszczono przykładową krzywą TG materiału uprzednio azotowanego w 1350°C przez 2 godz.

W badanych próbkach oznaczono straty masy po zakończeniu procesu (x), zawartość węgla resztkowego x_c , zawartość azotu x_N , skład fazowy oraz parametry tekstury. Straty masy x oznaczano z różnicy mas przed i po reakcji azotowania według wzoru:

$$x = \frac{m - m_1}{m} 100\%$$
 (33)

gdzie: m - masa próbki przed procesem redukcji i azotowania zespołu reagentów (6SiO₂+3Al₂O₃+15C), m_1 - masa próbki po zakończeniu procesu. Węgiel resztkowy x_c oznaczano z różnicy mas po wygrzewaniu azotowanej próbki w powietrzu na termowadze:

$$x_c = \frac{m_1 - m_2}{m_1} 100\% \tag{34}$$

gdzie: m_2 - oznacza najmniejszą masę na krzywej TG po zakończeniu utleniania węgla (straty z powodu $CO_{(g)}$), a przed rozpoczęciem utleniania azotku. Zastosowana termowaga (NETZSCH STA 409) wraz z oprogramowaniem komputerowym pozwalała na automatyczne wyszukiwanie minimum na krzywej TG i obliczanie zmian masy w wybranym przedziale (rys. 19b). Możliwy był też wydruk masy próbki rejestrowany co 2°C. Zawartość azotu oznaczano z przyrostu masy próbki na tej samej krzywej TG po wygrzewaniu jej w powietrzu, według wzoru:

$$x_N = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \times 1.4 \times 100\%$$
(35)

gdzie: m_3 - masa próbki utlenionej, 1.4 = równoważnik molowy przy utlenianiu azotków (1 mol N₂=1.5 mola O₂). Uzyskane w ten sposób ułamki po korekcji do wspólnego mianownika, to jest masy próbki wyjściowej *m*, mogły być wykorzystane do bilansu zmian masy z powodu wydzielania tlenku węgla x_{CO} , strat krzemionki w postaci x_{SiO} i wprowadzenia azotu x_N . Współczynnik korekcji I_{kor} obliczano według wzoru:

$$I_{kor} = \frac{100}{1 - \frac{x}{100}}$$
(36)

a symbolami x_{Ckon} x_{Nkon} x_{CO} oznaczono odpowiednio ułamek węgla resztkowego w azotowanej próbce, ilość wprowadzonego azotu oraz straty masy wynikające z powstawania tlenku węgla CO. Skorygowane współczynniki obliczono według poniższych wzorów:

$$x_{Ckor} = \frac{x_C}{I_{kor}} \times 100 \tag{37}$$

$$x_{Nkor} = \frac{x_N}{I_{kor}} \times 100 \tag{38}$$

$$x_{CO} = (21.3 - x_{Ckor}) \times 1.55 \tag{39}$$

a z sumy $x=x_{CO}+x_{SiO}-x_{Nkor}$ obliczano nadzwyczajne straty masy x_{SiO} powstałe w wyniku odprowadzenia monotlenku krzemu ze strefy reakcji. Zawartość azotu w próbkach x_N stała się podstawą do wyliczenia stopnia przereagowania materiału α , który wyznaczono z zależności:

$$\alpha = \frac{x_N}{24.7} \tag{40}$$

gdzie 24.7 odpowiada teoretycznej zawartości azotu w β -sialonie o z=3. Dla niektórych próbek (tablica 6) zawartość azotu (x_{MLeco}) wyznaczono również metodą spalania w aparacie LECO.

Skład fazowy oznaczano metodą wzorca wewnętrznego z dyfraktogramów rentgenowskich wykonanych w RIGAKU Micro-Diffraction System, 35 kV, 20 mA, szybkość przesuwu 4° 20/min lub step scan. W charakterze wzorca zastosowano czysty proszek korundowy (α -Al₂O₃, Alcoa CT 3000 SG, 99,9%). Do każdej próbki dodawano znaną (około 10 % wag.) ilość korundu i wykonywano oznaczenie. Przy

użyciu programu komputerowego STANDARD CORRECTION i uzyskanych kątów 2θ dla badanej próbki i korundu jako wzorca wewnętrznego obliczono skorygowane wartości mierzonych parametrów. Program posługuje się regułą najmniejszych kwadratów:

$$\sum \left[2\theta_{(rzecz)} - (a \cdot \left[2\theta_{(mierz)}\right]^2 + m \cdot 2\theta_{(mierz)} + b\right]^2$$
(41)

Znając prawdziwe i zmierzone wartości kątów 2θ dla α -Al₂O₃ program oblicza współczynniki korelacji, a następnie wylicza skorygowane wielkości kątów 2θ i wartości d dla badanej fazy.

Identyfikację faz azotkowych prowadzono w oparciu o standardy JCPDS numer 36-1333 dla β -Si₃Al₃O₃N₅, 33-1160 dla β -Si₃N₄, 9-250 dla α -Si₃N₄, 32-2600 dla fazy 15R, 42-1492 dla fazy O' oraz 31-3200 dla fazy X.

Przy pomocy programu komputerowego REFCEL wyznaczono wartości komórki elementarnej badanej fazy. Były one podstawą do wyliczenia stopnia podstawienia z w roztworze stałym azotku krzemu, jakim jest β -sialon. Stopień podstawienia wyliczono według poniższych wzorów [15]:

$$z_a = \frac{a - 7.6044}{0.031}, \qquad z_c = \frac{c - 2.9075}{0.026},$$
 (42)

gdzie a i c są parametrami komórki elementarnej.

Do ilościowej analizy fazowej zastosowano metodę F.H.Chunga z zastosowaniem korundu jako wzorca wewnętrznego [160-164]. Wykorzystuje ona następujące równanie do określenia procentowego udziału badanego składnika *i* w mieszaninie:

$$x_i = \frac{x_c}{k_i} \cdot \frac{I_i}{I_c} \tag{43}$$

gdzie: x_c , x_i - odpowiednio udział procentowy korundu oraz składnika *i*; I_c , I_i - odpowiednio intensywność promieniowania ugiętego na wybranej płaszczyźnie hkl korundu i składnika *i* mierzona w jednostkach względnych [cps] w tych samych warunkach pomiarowych, k_i - współczynnik korygujący I_i/I_c , niezależny od aparatury - Reference Intensity Ratio [163-164].

Zawartość fazy amorficznej oszacowano z bilansu oznaczonych faz. Stopień dokładności tak wykonanej analizy ilościowej zależy według Chunga [162] od koncentracji danej fazy w analizowanej mieszaninie i błąd względny w jego pomiarach wahał się od 3 do 8%. Dla celów niniejszej pracy wykonano sprawdzenie metody dla kilku mieszanin α i γ -Al₂O₃, AlN i β -Si₃N₄. Błąd względny oznaczenia tych faz był na poziomie 6% dla zawartości faz powyżej 30% wag. i wartość tę uznano za zadowalającą dla potrzeb tej pracy.



Rys. 19. Przykładowe krzywe analizy termicznej: a) DTA i DTG mieszaniny 6SiO₂+3Al₂O₃+15C ogrzewanej z szybkością 10 lub 15 °C/min; przepływ azotu 200 ml/min.; b) TG w powietrzu materiału uzyskanego wcześniej przez azotowanie w 1350 °C przez 2 godz.

Fig. 19. Examples od STA analysis: a) DTA and DTG of the $6SiO_2+3Al_2O_3+15C$ mixture heated in a crucible at the rate of 10 or 15 °C/min.; N₂ flow: 200 ml/min; b) TG in air of the specimen previously nitrided at 1300 °C for 2 hrs.

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że w badanym układzie reakcja azotowania rozpoczyna się w 1300°C, a jako pierwsze fazy azotkowe pojawiają się tlenoazotek krzemu Si₂N₂O i śladowe ilości fazy X (tablica 6). Główne linie dyfrakcyjne tlenoazotku krzemu (0.4462 nm i 0.3372 nm) są bardzo szerokie i rozmyte, co oznacza, że faza ta jest drobnokrystaliczna lub silnie zdefektowana. Z całą pewnością, na podstawie analizy dyfrakcyjnej, nie stwierdzono występowania węglika krzemu, który był identyfikowany przez niektórych autorów [102-105] jako faza pośrednia w reakcji karbotermicznego powstawania β -sialonu.



- Rys. 20. Krzywe sumacyjne rozkładu wielkości porów w materiale azotowanym w 1200 i 1300°C przez 2 godz.
- Fig. 20. Cumulative pore volume per gram vs pore diameter after nitridation at 1200 and 1300 °C for 2 hrs.

Przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ i krystalizacja α -krystobalitu zachodzą w bardzo ograniczonym zakresie: DTA nie rejestruje efektów cieplnych tych przemian (rys. 19), a na dyfraktogramie są obecne jedynie rozmyte piki odpowiadające γ -Al₂O₃, co uniemożliwia szacunkowe określenie faz (tablica 6). Zmiany mikrostruktury materiału (rys. 20) i reakcje w układzie SiO₂ (amorf.) - γ -Al₂O₃ obserwuje się po izotermicznym azotowaniu dopiero powyżej 1200°C.

Krystalizacja mulitu ma miejsce po izotermicznym wygrzewaniu materiału powyżej 1200°C i towarzyszy jej znaczący spadek powierzchni właściwej i zmiana rozkładu

Właściwości tabletek redukowanych przy stałym przepływie azotu 200 ml/min przez 2 godz. w danej temperaturze.

	Materiał wyjścio- wy	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1350 °C	1400 °C	1450 °C
Straty masy X [% wag.]	-	3.2	6.1	12.8	18.9	23.9	24.6
Węgiel resztkowy X _C [% wag.]	21.3	19.8	18.1	16.8	13.8	11.9	8.2
X _C (ker)	21.3	19.2	17.0	14.6	11.2	9.65	6.2
Zawartość azotu [% wag.] X _N z TG	-	0.0	0.0	2.3	6.4	9.3	11.2
∧N(Leco)		0.0	0.0	2.0	6.2	9.0	nie ozn.
X _{N (kor)} wg (38)		0.0	0.0	2.0	5.2	7.1	8.4
Straty z powodu CO X co [% wag.]	-	3.2	6.6	10.4	15.6	18.0	23.4
Straty z powodu SiO X _{SiO} [% wag.]		0.0	0	4.4	8.5	13.0	9.6
Porowatość [%]	70.0	68.2	60.3	60.3	55.8	55.3	55.1
Pow. właśc. [m².g ¹]	77.6	77.4	54.9	29.4	21.3	20.4	19.2
Parametr z	-	-	-	-	-	3.3	3.6
Skład fazowy [% mas.]	C- 21.3 γAl ₂ O ₃ - 36.2 SiO ₂ 42.5	C- 19 yAl ₂ O ₃ f.amorf.	C- 18 γAl_2O_3 f.amorf. αSiO_2 -śl.	C- 17 M- 25 f. X-10 O'-8 α-SiO ₂ -śl. f.amorf.	C- 14 M- 59 O'-7 β-sialon- 9 f.amorf.	C- 12 M- 48 O'-8 β-sialon- 19 α-SiO ₂ - śl.	C- 5 M- 37 O'-6 β-sialon- 30 AIN-8 15R-3
						f.amorf.	SiC-śl.

Zastosowano następującą symbolikę: C - zawartość węgla oznaczona z TG ($C=X_C$), M - mulit, f.X - faza X, O^{*}- tlenoazotek krzemu.

Tablica 6

średnicy porów (powstają mezopory kosztem najdrobniejszych) - rys. 21. Z kolei w układzie dynamicznym, przy zwiększonej szybkości ogrzewania materiału umieszczonego w tygielku nie obserwowano piku odpowiadającego krystalizacji mulitu. Badania DTA-DTG wskazują, że reakcje z udziałem azotu miały miejsce powyżej temperatury 1300°C (rys. 19a).

β-sialon został zidentyfikowany w materiale po azotowaniu w 1350°C w obecności tlenoazotku i mulitu, które w tych warunkach osiągnęły maksymalną zawartość (rys. 23). W tej temperaturze zakończyła się również zasadnicza przebudowa mikrostruktury materiału pozostawiając szkielet mulitowo-węglowy o dość znacznej porowatości (56%), na którym odbywa się reakcja azotowania (tablica 6).

Podwyższanie temperatury reakcji prowadzi do wzrostu ilości β -sialonu kosztem mulitu (rys. 23). Najwyższy stopień przereagowania materiału mierzony ułamkiem ilości wprowadzonego azotu w stosunku do teoretycznej wartości w β -sialonie o założonej wartości z=3 osiągnięto po reakcji w 1450°C (rys. 22). Uzyskany materiał był bardzo porowaty, a jego powierzchnia właściwa sięgała 19 m²/g.

Produkty reakcji azotowania w 1450°C zawierały również inne fazy azotkowe: AlN i fazę 15R, pomimo iż reakcja mulit $\rightarrow\beta$ -sialon była daleka od zakończenia. Badania tego zagadnienia przeprowadzono w dalszej części pracy.



- Rys. 21. Zmiana parametrów mikrostruktury pastylek SiO₂-Al₂O₃-C po izotermicznym (2 godz.) wygrzewaniu i azotowaniu
- Fig. 21. Changes of microstructural parameters of the SiO₂-Al₂O₃-C tablets after isothermal (2 hrs) nitridation



- Rys. 22. Wpływ temperatury reakcji na stopień wprowadzenia azotu α do materiału. Czas 2 godz. Przepływ azotu 200 ml/min
- Fig. 22. The effect of reaction temperature on degree of nitrogen substitution (α). Time: 2 hrs. N₂ flow: 200 ml/min



Rys. 23. Wpływ temperatury reakcji azotowania na skład fazowy (tylko główne fazy) produktów reakcji. Czas 2 godz. Przepływ azotu 200 ml/min
 Fig. 23. Effect of nitridation reaction temperature on the phase composition of the reaction products. Time: 2 hrs. N₂ flow: 200 ml/min
Na zakończenie tego etapu należy podkreślić, że powtarzalność eksperymentów była szczególnie wrażliwa na zachowanie ustalonego (0.11 MPa) nadciśnienia azotu w komorze reakcyjnej; przypadkowe pęknięcie reaktora podczas procesu lub niekontrolowany wzrost ciśnienia wewnątrz komory zmieniały końcowy skład fazowy produktu. Ponadto w końcowej, chłodniejszej części reaktora obserwowano narastanie niewielkiej ilości gąbczastego produktu, który mógł być produktem kondensacji gazów uchodzących z reaktora. Skierowało to uwagę na konieczność zbadania wpływu reagentów gazowych na przebieg reakcji.

4.2.4.2. Kinetyka redukcji i azotowania w 1450°C

Badania kinetyki redukcji karbotermicznej przeprowadzono w temperaturze 1450°C, gdzie stwierdzono najwyższy stopień wprowadzenia azotu do materiału. Miały one na celu określenie sekwencji przemian, jakim podlega materiał podczas azotowania, i wyjaśnienie przyczyn powstawania produktów ubocznych. Eksperymenty przeprowadzono na pojedynczych pastylkach, zachowując te same co poprzednio parametry azotowania w czasie 30-480 min. Czas reakcji oznacza czas przebywania pastylek w temperaturze 1450°C. Oznaczano zmianę masy azotowanych pastylek, wykonano analizę termiczną i termograwimetryczną w powietrzu, a ze zmian masy wyznaczono wartości x_N , x_{CO} oraz x_{SiO} według poprzednio opisanej procedury (0) i wzorów (33), (34), (35) i (39).

Analizę fazową wykonano w urządzeniach RIGAKU i JEOL. Obserwowano przekroje pastylek (zgłady) w mikroskopie skaningowym HITACHI S-420 ze spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energii VOYAGER (EDS) oraz w mikroskopie JEOL JSM 35 ze spektrometrem LINK 720.

W Tablicy 7 przedstawiono wyniki kolejnych eksperymentów. Skład fazowy materiału oznaczano zarówno za pomocą wzorca korundowego, jak i metodą Chunga [162], gdzie korzystano ze wzoru:

(44)

$$x_i = \left(\frac{k_i}{I_i} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_i}\right)^{-1}$$

W próbkach, gdzie jedyną fazą azotową identyfikowaną rentgenograficznie był sialon tlenoazotkowy O', jego udział wyliczono z zawartości azotu w materiale. Taki sposób postępowania przyjęto ze względu na mało dokładne szacunki wynikające z dyfraktogramów (bardzo szeroka linia 4.462 Å i nakładanie się linii 3.372 Å z linią 3.39 Å mulitu). Charakter tych linii wskazywał na silnie zdefektowaną strukturę Si₂N₂O i uniemożliwiał w praktyce zbadanie, czy tlenoazotek krzemu Si₂N₂O jest rzeczywiście roztworem stałym. Nie można wykluczyć, że częściowo mamy do czynienia z fazą amorficzną z układu Si-N-O.

71

Należy podkreślić, że pomimo wysiłków, dokładnego ilościowego składu fazowego nie udało się ustalić, głównie ze względu na nakładanie się refleksów faz azotkowych. Tam, gdzie w materiale występują więcej niż trzy fazy, wyniki mają charakter szacunkowy.

Tablica 7

Właściwości tabletek w zależności od czasu redukcji i azotowania w 1450°C. Przepływ azotu: 200 ml/min

Czas reakcji	0.5 godz.	1.0 godz.	2.0 godz.	3.0 godz.	4 godz.	6 godz.	8 godz.
Str. masy-X [% wag]	17.3	16.15	24.6	39.0	43.6	469	51.0
Węgiel resztkowy	17.8	17.1	8.2	1.2	-		-
X _C [% wag.] X _{C (kor.)}	14.7	14.3	6.2	0.7			
Zawartość azotu X _N [% wag.]	4.5	5.9	11.2	24.9	25.6	27.0	26.9
X _{N (kor.)}	3.7	4.9	8.4	15.2	14.4	14.3	13.2
Straty z powodu CO X _{CO} [% wag.]	10.2	10.8	23.4	31.9	33.1	33.1	33.1
Straty z powodu SiO	10.8	10.2	9.6	22.3	25.0	28.2	31.2
X _{SIO} [%wag]		-					
Z śr	-	-	3.6±0.2	3.0±0.2	2.8±0.2	3.2±0.2	3.6±0.2
Skład fazowy [% mas.]	mulit-60	mulit-64	mulit-37	mulit-10	mulit- brak	mulit- brak	mulit- brak
[]	β-sialon brak	β-sialon śl.	β-sialon 30	β-sialon 42	β-sialon 57	β-sialon 41	β-sialon 30
	0'-16	O'-18	0'-6	O'-brak	O'-brak	O'-brak	O'-brak
	f.am. SiC-śl.	f.am. SiC-śl.	AIN SiC	15R AIN	15R α-Si ₃ N ₄	15R-33 α-Si ₃ N ₄	15R-32 α-Si ₃ N,
			15R-śl. f.am.	α -Si ₃ N ₄ β -Si ₃ N ₄	AlN β-Si ₃ N ₄ f.am.	AIN	β-Si ₃ N AIN

gdzie n - ilość faz w materiale.

Przebieg reakcji w 1450°C rozpoczyna się od powstawania mulitu i tlenoazotku krzemu (rys. 24, tablica 7). Zmiany zawartości mulitu wraz z wydłużeniem czasu reakcji są skorelowane ze zmianami zawartości tlenoazotku i obecność obu tych faz nosi znamiona faz przejściowych. Z drugiej strony SiC, o ile w ogóle, pojawia się w śladowych ilościach. Obserwacje mikroskopowe ujawniły, że front reakcji azotowania przebiega prostopadle do kierunku przepływu azotu, przy czym najwyższy stopień wprowadzenia azotu i zarazem najniższą zawartość węgla obserwowano od strony włotu azotu do próbki. Taki zróżnicowany stopień zaawansowania reakcji azotowania w przekroju próbki był zauważalny przy krótkich czasach reakcji, do 120 min, tj. do czasu obecności węgla w materiale.

Tablica 8 zawiera wyniki analizy ilościowej EDS wykonanej w miejscach przedstawionych na rys. 25. Próbki napylano miedzią i dlatego jest ona widoczna na prezentowanych rysunkach (rys. 25), ale jej obecności nie brano pod uwagę przy analizie ilościowej. Wyniki EDS są obarczone pewnym błędem wynikającym z dużego pochłaniania przy analizie widm pierwiastków lekkich, głównie węgla, a analizę wyników przeprowadzono bezwzorcowo metodą korekcji PROZA [165].



Rys. 24. Skład fazowy materiału azotowanego w 1450°C w zależności od czasu reakcji; na rysunku zaznaczono tylko główne fazy (por. tablica 7)

Fig. 24. Phase assemblage of the tablets after nitridation at 1450°C vs the time of the reaction; only the main phases are presented (Table 7)

Tablica 8

Szacunkowe wyniki analizy EDS w obszarach oznaczonych na rys. 25

Rodzaj pierwiastka	Stężenie w obszarze analizy [% at.]				Stężenie [% at.] w roztworach stałych		
	1	2	3	4	sialon O' <i>x</i> ≔ 0.2	β -sialon z=3	
Si	24	26	40	20	36	21.5	
Al	25	3	10	2	4	21.5	
0	20	6	10	-	24	21.5	
N	31	10	22	_	36	35.7	
С	śl.	55	18	78	0	0	

Drugim parametrem określającym dokładność pomiarów jest napięcie wzbudzające stosowane w analizie, która dla danego pierwiastka wyznacza obszar wzbudzenia. Ten obszar rośnie nie tylko wraz ze zwiększeniem napięcia wzbudzenia, ale i malejącą liczbą atomową i gęstością materiału. Wielkość jego można określić przez symulację trajektorii elektronowych metodą Monte Carlo [166] i dla czystego węgla przy napięciu wzbudzenia 15 kV głębokość wzbudzenia sięga 3 µm. Dla Si i Al w tych samych warunkach obszary wynoszą odpowiednio 2 i 1.9 µm. Oznacza to, że w rzeczywistości analiza węgla dotyczy obszarów nie mniejszych niż 3 µm (głębokość) i 2 µm (średnica).

W obecnych badaniach standardowo stosowano napięcie 15 kV; w niektórych szczegółowych przypadkach stosowano także niższe napięcia do 5 kV, przy których jednak jakość obrazu była słaba. Do szacowania zawartości węgla i azotu w analizowanych miejscach posługiwano się również własnymi wzorcami SiC i Si₃N₄ o znanej zawartości Si, N i C. Błąd bezwzględny oszacowania zawartości azotu we wzorcach dochodził do 7 % at. (rzeczywista zawartość azotu we wzorcu była zawsze wyższa od oznaczonej; zawartość węgla wynikająca z analizy była zawsze wyższa od rzeczywistej). Zatem wyniki analizy EDS (tablica 8) należy traktować tylko jako ilustrację kierunków zmian składu chemicznego i wzajemnych proporcji między pierwiastkami w badanych mikroobszarach.

Analizując mikrostrukturę taką jak na rys. 25 pozostaje odpowiedzieć na pytanie, czy "wydzielenia" o rozmiarach dochodzacych do 30 µm są miejscami, gdzie tworzy się SiC czy sialon O'. Analiza rentgenograficzna tego materiału (tablica 7, próbka

po 2 godz. reakcji) potwierdza obecność obu faz. Autorka sądzi, że wydzielenia oznaczone symbolami 2 i 3 są prawdopodobnie miejscami, gdzie tworzy się sialon O' - ilość węgla zmniejsza się w kierunku od centrum wydzielenia do obrzeży, w przeciwnym kierunku rośnie ilość tlenu i w niewielkiej ilości glinu. Ilość azotu jest trudna do zmierzenia w tych warunkach, ale z pewnością jest go więcej przy zewnętrznych krawędziach wydzielenia. "Ziarno" oznaczone symbolem 4 może być miejscem, gdzie tworzy się SiC; w analizie nie stwierdzono obecności tlenu ani azotu. Jego morfologia jest nieco inna i wyróżnia go brak ciągłości z osnową. Rola takich ziaren będzie jeszcze dyskutowana.

Rozpoczęcie redukcji karbotermicznej zachodzi prawdopodobnie na styku ziaren sadzy i krzemionki:

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO_{(g)} + CO_{(g)}$$
 (45)

a gazowe produkty reakcji mogą w dalszym ciągu brać udział w reakcjach heterogenicznych:

$$CO_{(g)} + SiO_2 \rightarrow SiO_{(g)} + CO_{2(g)} \tag{46}$$

$$CO_{2(g)} + C \to 2CO_{(g)} \tag{47}$$

 $2SiO_{(g)} + N_{2(g)} + C \rightarrow Si_2N_2O + CO_{(g)}$ $\tag{48}$

co schematycznie przedstawiono poniżej:

$$CO_{2(g)} + C \rightarrow 2CO_{(g)} \rightarrow \rightarrow$$

$$\uparrow$$

$$SiO_{2} + CO \rightarrow SiO_{(g)} + CO_{2(g)}$$

$$\downarrow$$

$$N_{2} = N_{2} + C + 2SiO_{(g)} \rightarrow Si_{2}N_{2}O + CO_{(g)} \rightarrow \rightarrow$$

$$\rightarrow \qquad \uparrow$$

$$SiO_{2} + C \rightarrow SiO_{(g)} + CO_{(g)}$$

$$\uparrow$$

 $N_{2(g)} + 2SiO_2 + 3C \rightarrow Si_2N_2O + 3CO_{(g)}$



Rys. 25. Mikrostruktura przekroju poprzecznego (zgład) próbki azotowanej w 1450 °C przez 120 min a) brzeg pastylki od strony wlotu azotu (SEM); b) wnętrze próbki (SEM); 1-4 analiza w oznaczonych miejscach (EDS)

Fig. 25. The microstructure of the cross section of the specimen after nitridation at $1450 \,^{\circ}$ C during 120 min a) a tablet edge of the side of N_2 inlet (SEM); b) interior of the tablet (SEM); 1-4 EDS analysis at the indicated points

75

76

W wyniku tych reakcji na powierzchni ziarn węgla tworzy się tlenoazotek krzemu, a dalszy postęp procesu zależy od ciśnienia cząstkowego $CO_{(g)}$ oraz $SiO_{(g)}$ i przebiega zgodnie z modelem kurczącego się rdzenia węglowego (rys. 25, obszar 2-3).

Z analizy termodynamicznej (rys. 13) wynika, że zakres ciśnienia cząstkowego $SiO_{(g)}$ odpowiadający trwałości Si_2N_2O , Si_3N_4 i SiC jest zbliżony i należałoby się spodziewać kondensacji także azotku krzemu jako produktu reakcji:

$$3SiO_{(g)} + 2N_{2(g)} \to Si_3N_4 + 1.5 O_{2(g)}$$
(49)

szczególnie dlatego, że porowata struktura, w której przebiega reakcja musi sprzyjać tworzeniu się zróżnicowanego ciśnienia parcjalnego reagentów gazowych. Ponadto dotychczasowe wyniki badań nad karbotermicznym otrzymywaniem tlenoazotku krzemu [167] i azotku krzemu [132,134] wykazały, że najczęściej otrzymuje się mieszaninę obu faz.



Rys. 26. Stężenie CO w gazie poreakcyjnym w zależności od czasu reakcji

Fig. 26. CO concentration in the evolved gases vs the reaction time

Szczegółowa analiza danych dyfraktograficznych wyklucza jednak występowanie azotku krzemu w początkowym stadium procesu w badanych warunkach. Z drugiej strony podczas redukcji mieszaniny SiO₂ - Al₂O₃ możemy mieć do czynienia z redukcją Al₂O₃ (rys. 14), zanim nastąpi krystalizacja mulitu (rys. 24). Nie bez znaczenia jest fakt, że jest to materiał o bardzo znacznej powierzchni właściwej (rys. 21), a przemiany $\gamma \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ nie zaobserwowano. Pomimo iż ciśnienie Al_(g) jest kilka rzędów mniejsze niż SiO_(g) (tablica 3), to nie można wykluczyć, że bierze udział w reakcji kondensacji tlenoazotku krzemu, stabilizując jego strukturę do postaci roztworu stałego sialonu O'.

Na koniec należałoby rozważyć reakcję w fazie gazowej:

$$2SiO_{(g)} + N_{2(g)} \to Si_2N_2O + 0.5O_{2(g)}$$
(50)

Z obliczeń termodynamicznych (por. rys. 46) wynika, że w 1723 K jest ona możliwa, gdy ciśnienie cząstkowe tlenu w tym układzie spada poniżej wartości log $p_{O2} = -9Pa i$ takie wartości ciśnienia cząstkowego $p_{O(g)}$ obliczono dla składu równowagowego reagentów SiO₂ + 2C + 100N_{2(g)} (tablica 3). Reakcja (50) zakłada powstawanie zarodków tlenoazotku w fazie gazowej i statystycznie przypadkową kondensację tej fazy na powierzchni ciała stałego. Obserwacje mikroskopowe wykazały jednak, że w początkowym stadium reakcji azot jest obecny tylko w miejscach, gdzie znajduje się również węgiel (rys. 25b, rys. 28b, tablica 8). Tym samym bardziej prawdopodobna, przynajmniej w początkowej fazie, jest reakcja (48), która zakłada kondensację tlenoazotku na powierzchni ziarm węgla. Ponadto morfologia ziaren tlenoazotku nie daje podstaw do przypuszczeń, że tworzy się on z fazy gazowej - por. rys. 37.

Z diagramu równowagi fazowej (rys. 4) wynika, że fazą pośrednią w azotowaniu mulitu mogłaby być faza X, o której wzmiankowano w niektórych badaniach [108, 111,113]. Nie można wykluczyć, że faktycznie poprzedza ona wzrost β -sialonu, ale w obecnych badaniach znaleziono jej ślady tylko w jednej próbce (tablica 6) po reakcji w 1300°C. Jako faza przejściowa może ona występować przez krótki okres czasu.

β-sialon został zidentyfikowany dopiero po 120 min reakcji w 1450° C w próbkach od strony wlotu azotu, w postaci izotropowych ziaren i towarzyszyło mu zmniejszenie zawartosci mulitu i sialonu O' (rys. 24). Można zakładać, że na styku ziarn mulitu i tlenoazotku krzemu jest prawdopodobna następująca reakcja:

$2(3Al_2O_3.2SiO_2) + Si_2N_2O + 15C + 5N_{2(g)} \rightarrow 3Si_2Al_4O_4N_4 + 15CO_{(g)}$	(51)
7=4	

Rozpoczyna się ona na styku ziarn mulitu i tlenoazotku w obecności węgla. Postęp reakcji wymaga dyfuzji krzemu i azotu przez warstwę produktów reakcji i w przeciwnym kierunku dyfuzji tlenu prowadząc do powstania β -sialonu o wysokim stopniu podstawienia (*z*=3.6 po dwóch godzinach reakcji w 1450°C, tablica 7).

Tworzenie się β -sialonu rozpoczyna się prawdopodobnie po wyczerpaniu krzemionki zdolnej do reakcji z węglem - reakcja (45) i towarzyszy mu przegięcie na krzywej zawartości CO w gazie poreakcyjnym po pierwszej godzinie reakcji (rys. 26). Oszacowane ciśnienie cząstkowe p_{CO} w gazie poreakcyjnym spada w tym

78

momencie do $2*10^3$ Pa i jest tego rzędu co równowagowe p_{co} wyliczone dla powstawania azotku krzemu - $1.96*10^3$ Pa - tablica 3.





Fig. 27. Changes of the z-parameter of β -sialon solid solution during reaction at 1450 °C

Przedłużanie czasu reakcji sprzyja dalszej dyfuzji Si aż do wyrównania stężeń i ekwiwalentnemu podstawianiu azotu w miejsce tlenu, czemu towarzyszy spadek stopnia podstawienia z roztworu stałego (rys. 27) i wzrost zawartości azotu (tablica 7), (rys. 30).

Zakładany przebieg procesu tworzenia się roztworu stałego β-sialonu wymaga dużego rozproszenia ziaren węgla o bardzo małych rozmiarach, tak aby w I etapie reakcji krystalizacji sialonu O' całe ziarno zostało wyczerpane do redukcji istniejących zasobów krzemionki, jak to zilustrowano na rys. 25 - obszary 2-3.

Celowo zaburzona dystrybucja węgla, jaką osiągano w materiale przez zmianę pH zawiesiny (paragraf 0), powodowała zróżnicowanie przebiegu reakcji azotowania w objętości próbki. Zachodziła ona tylko w makroobszarach (około 100µm), gdzie znajdował się węgiel (rys. 28), a ponieważ jego zawartość w tych miejscach była wyższa od ilości wynikającej ze stechiometrii, to w rezultacie powstawał materiał wielofazowy (rys. 29).

Wyczerpanie stechiometrycznej zawartości węgla potrzebnej do powstania β -sialonu o z=3 i praktyczne zakończenie wprowadzania azotu do materiału nastąpiło w badanych warunkach po 4 godzinach reakcji (rys. 30), jednak uzyskany skład fazowy był daleki od zakładanego; obok β -sialonu (z=2.8±0.2) w materiale znajdowały się fazy o znacznej zawartości azotu: azotki krzemu i glinu oraz faza 15R (tablica 7). Zawartość azotu z analizy chemicznej (25.6% wag.) jest nieco niższa niż ta wynikająca ze składu fazowego (28.4% wag.). Przedłużenie azotowania prowadziło do nieoczekiwanej straty masy (rys. 31).

Genezę powstawania azotku krzemu wyjaśniły obserwacje mikroskopowe. Proces rozpoczynał się w miejscu występowania dużych aglomeratów węgla (rys. 25b - obszar 4), wokół którego tworzą się szczeliny. W wyniku przerwania ciągłości między osnową a takimi ziarnami zostaje przerwana reakcja w fazie stałej między mulitem a fazą O' (51). Pierwotne ziarno węgla przekształca się w azotek krzemu lub β -sialon o niskiej wartości z (rys. 32).

Przyczyny tworzenia się fazy 15R są mniej oczywiste. Powstaje ona w dosyć wczesnym etapie azotowania materiału (2 godz.,tablica 7) obok β-sialonu i jej obecność odnotowali praktycznie wszyscy autorzy badający redukcję karbotermiczną materiałów glinokrzemianowych (por. paragraf 2.4). Można by się zgodzić z przypuszczeniem Cho i Charlsa [111], którzy przypisywali jej rolę produktu reakcji zmniejszania stopnia podstawienia roztworu stałego β-sialonu:

$$2Si_{3}Al_{3}O_{3}N_{5} + C \rightarrow Si_{4}Al_{2}O_{2}N_{6} + SiAl_{4}O_{2}N_{4} + SiO_{(g)} + CO_{(g)}$$

$$z=3 \qquad z=2 \qquad 15R \qquad (52)$$

W obecnych badaniach obserwowano tak zmiany parametru z w miarę postępu reakcji azotowania (rys. 27), jak i straty masy przewyższające te wynikające z uchodzenia tlenku węgla (rys. 31) jako zjawiska towarzyszące powstawaniu fazy 15R i to potwierdzałoby hipotezę Cho i Charlsa [111]. Z drugiej strony do przebiegu reakcji (52) potrzebna jest dodatkowa ilość węgla, ponad tę wynikającą ze stechiometrii do utworzenia β -sialonu o z=3: reakcja (14). Bez obecności węgla reakcja jest mało prawdopodobna, bo prężność par p_{sio} maleje w miarę wzrostu parametru z, a nie jego obniżenia. Dodatkowy węgiel może pochodzić z dużych aglomeratów sadzy, gdzie proces azotowania sialonu O' prowadził do powstania azotku krzemu (rys. 32). W bezpośredniej bliskości takich wydzieleń obserwowano deficyt krzemu, co może oznaczać właśnie obecność fazy 15R (rys.32, obszar 1 i 3).

Po wyczerpaniu węgla w badanym układzie skład fazowy materiału ulegał zmianom połączonym z dalszymi stratami masy i ponowną zmianą stopnia podstawienia roztworu stałego β -sialonu, tym razem w przeciwnym kierunku. Przyczyną tych zmian (rys. 27, rys. 31) było utlenianie materiału, które można opisać reakcjami:

$2Si_{4}Al_{2}O_{2}N_{6} + 3O_{2(g)} \rightarrow Si_{2}Al_{4}O_{4}N_{4} + 6SiO_{(g)} + 4N_{2(g)}$	(53)
---------------------------------------------------------------------------------------------------	------

7=4

z=2

$$2Si_{4}Al_{2}O_{2}N_{6} + 2.5 O_{2(g)} \rightarrow SiAl_{4}O_{2}N_{4} + 4N_{2(g)} + 7SiO_{(g)}$$

z=2

15R

Ciśnienie cząstkowe tlenu w azocie używanym w eksperymentach szacowano na $p_{O_2} = 2$ Pa, co dla azotku krzemu oznacza utlenianie aktywne z wydzieleniem SiO_(a) jako produktu reakcji. Znaczny przepływ azotu podczas eksperymentów obniżał ciśnienie cząstkowe psio, co w połączeniu z dużą powierzchnią reakcji pastylek (powierzchnia właściwa ≈ 18 m²/g) prowadziło do istotnych zmian składu fazowego i strat masy. Problem utleniania β-sialonu zostanie szczegółowo omówiony w dalszej części pracy.

Finalna wartość parametru z powinna być zgodna z wyjściowym stosunkiem Si:Al w surowcach. W obecnej pracy badano przede wszystkim mieszaniny wyjściowe typu Si:Al = 1, odpowiadajace kaolinitowi, co w roztworze stałym B-sialonu daje z=3. W rzeczywistości stopień podstawienia zmieniał się z czasem reakcji (rys. 27) i zakładaną wartość, zgodną ze stechiometryczną ilością wegla, można było uzyskać tylko po danym czasie reakcji, który niekoniecznie był czasem optymalnym ze względu na ilość otrzymanego β-sialonu, straty masy itp. (tablica 7). Jeżeli celem procesu karboredukcji i azotowania będzie uzyskanie maksymalnej zawartości Bsialonu, to stopień podstawienia i jego zgodność z wyjściowymi założeniami będzie miarą prawidłowości procesu i homogeniczności składu fazowego. Przykładowo wykonano próby azotowania materiału o podwyższonej zawartości SiO₂ i wegla. zgodnie ze stechiometrycznym składem dla z=2 i po zakończeniu procesu (1450° C. 3 godz.) otrzymywano sialon o stopniu podstawienia z=1.8 - 2.0.

Azotek glinu pojawił się w materiale w dosyć wczesnym etapie azotowania (2 godz.) i jego ilość praktycznie nie ulegała zmianie wraz z czasem reakcji (rys. 33). Tak jak wcześniej wspomniano, krystalizacja mulitu zachodzi dosyć wolno (brak efektu na krzywej DTA) w zakresie temperatur 1200-1350°C (rys. 21,rys. 23), a obliczenia termodynamiczne wskazuja, że redukcja tlenku glinu jest już możliwa powyżej temperatury 1100°C (rys. 14).

Powstające w wyniku tego pary Al(g) mogą wchodzić w reakcję z azotem. Obecność par glinu podczas karbotermicznej redukcji Al₂O₃ eksperymentalnie zaobserwowali P.Lefort i M. Billy [168]. Obecność azotku glinu w końcowym produkcie może wpływać na pogorszenie zdolności do spiekania β -sialonu ze względu na jego silnie kowalencyjne wiązanie Al-N, a zatem jego obecność jest niepożądana.

W praktyce zmniejszenie obecności AlN w końcowym produkcie można było osiągnąć przez zmniejszenie szybkości ogrzewania z 10°C/min do 5°C/min lub wprowadzenie "przystanku" 30 minut na krzywej ogrzewania w 1200°C, co potwierdza hipotezę o genezie AlN.



Rys. 28. Mikrostruktura przekroju poprzecznego (zgład) pastylki T-4 (zaburzony rozkład wegla) azotowanej w 1400 °C przez 2 godz.:a) brzeg pastylki od strony wlotu azotu; b) brzeg pastylki od strony wylotu gazów reakcyjnych; 1-4 analiza EDS w oznaczonych miejscach

Fig. 28. The microstructure of the cross section of a T-4 tablet (with a non-random distribution of carbon black) nitrided at 1400 °C for 2 hours:a) the edge of nitrogen inlet: b) the edge of gas outlet; 1-4 EDS at the indicated points

(54)



- Rys. 29. Dyfraktogram pastylek ze stabilnej zawiesiny T-2 (a) i z żelu G-3 (b) po azotowaniu w 1450°C
- Fig. 29. XRD of the tablets from a T-2 stable suspension (a) and from a G-3 gel (b) after nitridation at 1450°C



83

- Rys. 30. Zawartość węgla resztkowego $X_{\rm C}$ i azotu $X_{\rm N}$ [% wag.] w zależności od czasu azotowania w 1450 °C
- Fig. 30. Residual carbon (X_c) and nitrogen content (X_N) after nitridation at 1450 °C [wt%]



Rys. 31. Straty masy X w wyniku azotowania materiału w 1450°C. Po 4 godz. reakcji w układzie nie było węgla

Fig. 31. Weight losses (X) as a result of material nitridation at 1450°C. After 4 hrs of the reaction all carbon has been consumed

82





Fig. 32. The microstructure of the cross section of the tablet after nitridation at 1450 °C for 3 hrs (a), for 6 hrs (b) and EDS at the 1-4 indicated points





Fig. 33. Changes of the sialon phase composition during nitridation since carbon has been consumed

Badania mikroskopowe nie ujawniły ziarn azotku glinu, prawdopodobnie występuje on w postaci bardzo drobnych ziarn (położenie pików AlN na dyfraktogramie w obecności β -sialonu wyklucza analizę wielkości krystalitów tą metodą). Nie stwierdzono też obecności alonu, który w warunkach karbotermicznej redukcji korundu pojawia się dopiero powyżej 1550°C [169].

4.2.4.3. Rola gazowych reagentów w redukcji karbotermicznej i azotowaniu

Z analizy termodymanicznej (paragraf 4.2.1) wynika, że największe znaczenie podczas karboredukcji w badanych warunkach mają takie produkty gazowe, jak $SiO_{(g)}$ i $CO_{(g)}$, a ich ciśnienia cząstkowe mogą zmieniać przebieg poszczególnych reakcji, ich kierunek, a w efekcie finalny skład produktu. Z dotychczasowych badań wynika, że reagenty gazowe mogą odgrywać szczególną rolę w następujących etapach redukcji karbotermicznej i azotowania:

85

- 1. krystalizacja tlenoazotku krzemu na skutek kondensacji z fazy gazowej,
- 2. postęp reakcji azotowania związany z ciśnieniem parcjalnym tlenku węgla p_{CO},
- 3. zmiana stopnia podstawienia β-sialonu z udziałem fazy 15R w obecności węgla lub/i tlenu,
- powstawanie azotku glinu przez redukcję korundu do Al_(g) i jego reakcję z azotem.

ad 1. Jeżeli Si₂N₂O tworzy się z fazy gazowej (48), to reakcja musi być poprzedzona redukcją SiO₂ (45), w wyniku której powstają dwa produkty gazowe i ich ciśnienia cząstkowe w atmosferze azotu decydują o dalszym przebiegu reakcji. Analiza termodymaniczna (rys. 12) wskazuje, że w warunkach równowagi fazy azotkowe mogą powstawać przy dużym nadmiarze azotu, co w praktyce można realizować przez zmianę szybkości przepływu azotu przez złoże. Przy dobranych parametrach (przepływ azotu - 200 ml/min, masa pastylki 2-3 g) uzyskano w pierwszej godzinie redukcji średnie ciśnienie $p_{CO} = 2.5 - 2.8 \times 10^3$ Pa w gazie poreakcyjnym, nieco wyższe niż ciśnienie równowagowe (tablica 3).

Model powstawania tlenoazotku z fazy gazowej:

$$SiO_2 + C \rightarrow SiO_{(g)} + CO_{(g)} \tag{45}$$

 $2SiO_{(g)} + N_{2(g)} + C \rightarrow Si_2N_2O + CO_{(g)}$ $\tag{48}$

i jego kondensacja na powierzchni ziarn węgla w strumieniu przepływającego azotu zakłada, że jeden rodzaj cząsteczek gazu ($CO_{(g)}$) jest odprowadzany ze strefy reakcji razem z azotem, podczas gdy drugi reagent gazowy $SiO_{(g)}$ bierze udział w reakcji z $N_{2 (g)}$.

Celem sprawdzenia możliwości "konsumowania" monotlenku krzemu przez azot według reakcji (48) wykonano eksperyment wygrzewania danego materiału w przepływie powietrza, azotu lub helu (gazu obojętnego) i rejestrowano DTA, TG i DTG (NETZSCH STA 409, dokładność pomiaru masy: 0.01 mg). Materiał w postaci proszku był umieszczony w tyglu; jedną z prób wygrzewania w azocie przeprowadzono bez tygla i rejestrowano TG. Przed rozpoczęciem eksperymentu urządzenie "przepłukiwano" odpowiednim gazem przez 1 godzinę. Czystość stosowanych gazów: hel - 0.2 v ppm O₂; azot - 20 v ppm O₂.

W atmosferze powietrza zachodziło tylko spalanie węgla i powyżej 850°C został on całkowicie wypalony (rys. 34). W atmosferze helu zachodziła reakcja (45) i być może tworzenia SiC powyżej 1250°C, ponieważ zaobserwowano przyrost masy. Obliczenia termodynamiczne dla zespołu reagentów $6SiO_2+3Al_2O_3+15C+50He$ (rys. 35) wskazują, że na skutek procesu redukcji krzemionki w helu w warunkach równowagi w badanej próbce nastąpiłby w 900°C ubytek masy $1.2*10^{-5}$ g z powodu wydzielenia $CO_{(g)}$, a straty z powodu $SiO_{(g)}$ były powyżej granicy mierzalności począwszy od 1000°C. W rzeczywistości zarejestrowano przegięcie na krzywej TG w temperaturze 700°C, a całkowite straty masy były kilkakrotnie wyższe niż wynikające z obliczeń równowagowych. Przyczyny takiego stanu rzeczy są złożone i mają swe źródło zarówno w szczególnych właściwościach helu jako gazu (7krotnie niższa gęstość niż $CO_{(g)}$ lub $N_{2(g)}$ 5-krotnie wyższe przewodnictwo cieplne, wyższy współczynnik dyfuzji itd.), jak i w wyższym o jeden rząd równowagowym ciśnieniu parcjalnym $SiO_{(g)}$ w tym samym zespole reagentów w azocie. To właśnie konieczność utrzymania ciśnienia równowagowego p_{SiO} w warunkach dynamicznych w helu może powodować ciągłe inkongruentne parowanie $SiO_{(g)}$, tym bardziej że powierzchnia badanej próbki o masie 100 mg sięgała 6-7 m².

Taka sama próbka wygrzewana w azocie zaczynała znacząco tracić masę dopiero powyżej temperatury 1350 lub 1400°C w zależności od szybkości przepływu azotu, przy czym wzrost szybkości przepływu azotu zmniejszył straty masy w zakresie temperatur 800-1350°C.

Obliczenia termodynamiczne równowagowego składu fazowego dla zespołu reagentów $6SiO_2+3Al_2O_3+15C+100N_2$ wykazały, że w badanej próbce różnica między stratą masy z powodu $CO_{(g)}$ a przyrostem masy z powodu powstania tlenoazotku krzemu może być zauważona na termowadze już w 700°C ($6.4*10^{-5}$ g). W miarę wzrostu temperatury wyliczone w ten sposób straty masy są coraz większe. Na rys. 34b przedstawiono symulacyjne krzywe TG, które wyliczono ze składów równowagowych przedstawionych na rys. 35. W obliczeniach posługiwano się ułamkami molowymi faz pozostających ze sobą w równowadze i przeliczano je na ubytek masy 100 mg próbki. Obliczenia wykonano dla wariantu tworzenia się tlenoazotku i bez udziału tej fazy.

Krzywe eksperymentalne kształtem zbliżone są do wyliczonych, chociaż przesunięte do wyższej temperatury, co świadczy o wpływie kinetyki na przebieg procesu. Jeżeli przy niższym przepływie azotu straty masy są wyższe, to może oznaczać zahamowanie reakcji tworzenia tlenoazotku (48) na skutek wzrostu ciśnicnia cząstkowego p_{CO} . Przebieg krzywych TG w zależności od szybkości przepływu azotu potwierdza więc przypuszczenie, że dominującą rolę w krystalizacji tlenoazotku odgrywa reakcja (48), a zmiana szybkości przepływu azotu może prowadzić do selektywnego odprowadzania gazów. Gdyby redukcji krzemionki (45) towarzyszyła reakcja kondensacji z fazy gazowej (50), to wówczas wzrost szybkości przepływu azotu poprzez obniżenie ciśnienia cząstkowego $CO_{(g)}$ i Si $O_{(g)}$ prowadziłby do przyspieszenia reakcji (45), a w konsekwencji do zwiększonego ubytku masy, i to niezależnie czy gazowe produkty reakcji są odprowadzane selektywnie, czy nie. W eksperymencie przedstawionym na rys. 34 wzrost szybkości przepływu azotu **obniża** straty masy.



- Rys. 34. TG mieszaniny 6 SiO₂ + 3Al₂O₃ + 15C: a) badania wykonane na termowadze w atmosferze powietrza (1), helu (2) i azotu (3) przy danym przepływie gazu;
 b) symulacja krzywej TG wyliczona ze składu równowagowego reagentów w funkcji temperatury
- Fig. 34. TG of $[6SiO_2 + 3Al_2O_3 + 15C]$ mixture: a) results of TG study performed in air (1), helium (2) and nitrogen (3) at indicated gas flow; b) TG curve calculated from equilibrium composition vs temperature

Selektywny udział gazowych produktów reakcji (45) w następującym po nim procesie azotowania wywołuje pytania o niezamierzone odprowadzanie SiO wraz z gazem reakcyjnym. Wielu autorów [111- 112, 115-116] zaobserwowało i obecne badania to potwierdziły, że w końcowej, chłodniejszej części reaktora osadzają się produkty kondensacji, co właśnie przypisuje się stratom SiO. Analiza dyfraktograficzna produktów kondensacji po zakończeniu procesu prowadzonego w 1450°C wykazała obecność zdefektowanego Si₂N₂O oraz śladów takich faz, jak: β -Si₃N₄, α -SiO₂, SiC oraz fazy amorficznej (tablica 10). Dla oszacowania wielkości tych strat wynikających z odprowadzania monotlenku krzemu ze strefy reakcji przeprowadzono izotermiczne badania redukcji w temperaturze 1300°C, w której β sialon nie powinien się jeszcze tworzyć, stosując zróżnicowany przepływ azotu przez próbkę znajdującą się w reaktorze przedstawionym na rys. 16. Wyniki przedstawiono w tablicy 9 i na rys. 36.

Pozornie uzyskano wynik przeciwny do badań termograwimetrycznych przedstawionych na rys. 34: w przypadku izotermicznego wygrzewania w 1300°C wzrost szybkości przepływu azotu **zwiększa** całkowite straty masy. Składa się na to przyspieszenie redukcji krzemionki (wzrost x_{CO}) przez obniżenie ciśnienia cząstkowego p_{CO} , któremu nie towarzyszy odpowiednie powstawanie fazy tlenoazotkowej (x_N na rys. 36) według reakcji (48). Oznacza to, że w 1300°C SiO_(g) jest odprowadzany ze strefy reakcji z azotem (x_{SiO} na rys. 36). W istocie wzrost szybkości przepływu azotu zwiększa jedynie szybkość reakcji (45).

Różnice w zachowaniu się obu próbek podczas badań TG i w reaktorze w odpowiedzi na zwiększony przepływ azotu leżą w metodzie pomiaru (zmiana masy w funkcji temperatury lub zmiana masy po izotermicznym wygrzewaniu) i w zróżnicowanym dostępie azotu do materiału, gdzie zachodzi redukcja. W badaniach termograwimetrycznych azot "opływa" tygiel i zabiera głównie gazy wydostające się na powierzchnię próbki, pozostawiając wewnątrz gradient ciśnienia cząstkowego wszystkich reagentów gazowych zależny od ich współczynników dyfuzji. Wpływ współczynników dyfuzji $CO_{(g)}$ i SiO_(g) w gazie wypełniającym reaktor na redukcję krzemionki potwierdza eksperyment przeprowadzony w atmosferze helu.

W reaktorze azot przepływa poprzecznie przez próbkę i może skutecznie usuwać obydwa produkty gazowe $CO_{(g)}$ i $SiO_{(g)}$, szczególnie gdy w temperaturze 1300°C szybkość reakcji kondensacji tlenoazotku (48) jest niższa od szybkości redukcji krzemionki (45). Można zatem przypuszczać, że szybkość procesu kondensacji Si_2N_2O na powierzchni ziarn węgla w temperaturze 1300°C jest limitowana szybkością reakcji chemicznej (48), podczas gdy szybkość dyfuzji reagentów Si, $N_{(g)}$, $CO_{(g)}$ i $SiO_{(g)}$ przez warstwę produktu jest większa.





- Rys. 35. Obliczony równowagowy skład fazowy dla zespołu reagentów 6SiO₂ + 3Al₂O₃ + 15C + 50He przy ciśnieniu 10⁵ Pa w zależności od temperatury [HSC]. Na rysunku pominięto zawartość He, węgla, CO i faz o zawartości mniejszej od 0.2 mola
- Fig. 35. Calculated equilibrium phase assemlage for the reactants: 6SiO₂ + 3Al₂O₃ + 15C + 50He at 10⁵ Pa pressure over temperature range 900-1800 °C [HSC]. Carbon, CO, He and phases with amount less than 0.2 mol are missed

Natomiast w temperaturze 1450°C ciśnienie cząstkowe tlenku węgla p_{CO} po osiągnięciu maksimum bliskiego ciśnieniu równowagowemu zaczyna spadać, co może oznaczać, że szybkość dyfuzji Si przez warstwę produktu będzie kontrolować kinetykę procesu redukcji. W tym etapie reakcja może zachodzić w całej objętości złoża a jej szybkość zależy od powierzchni ziarn (aglomeratów) węgla. Mikrostrukturę takiej granicy faz przedstawiono na rys. 37.

Hipotezę o limitującym charakterze szybkości reakcji kondensacji tlenoazotku (48) na przebieg reakcji azotowania pośrednio potwierdzają wyniki azotowania próbek w 1450°C. Straty SiO przy krótkich czasach reakcji prowadzonej w 1450°C były dość podobne i prawdopodobnie powstały w niższej temperaturze podczas ogrzewania układu do zadanej temperatury reakcji, gdy szybkość reakcji chemicznej (48) decydowała o szybkości całego procesu (tablica 7, x_{siO} dla czasów reakcji 30-120 min oraz rys. 38).

Właściwości tabletek azotowanych w	1300°C przez 2 godz.	w zależności od przepływu azotu
WIASCIWOSCI IADIEIEK AZOIOWANYCH W	1300 C pizez z gouz.	W Luicznosti ou przepiynu uzona

Tablica 9

	40 ml/min	80 ml/min	200 ml/min
Straty masy po azotowaniu X [% wag.]	5.8	10.4	16.0
Węgiel resztkowy	19.2	17.8	16.6
X_{C} [70 wag.] $X_{C (kor.)}$	18.1	15.9	13.9
Zawartość azotu	0.6	1.7	2.1
X_{N} [% wag.] $X_{N (kor.)}$	0.56	1.5	1.8
Straty masy z powodu CO; X _{CO} [% wag.]	5.0	8.4	11.5
Straty masy z powodu SiO; X _{SiO} [% wag.]	1.4	3.5	6.3



Rys. 36. Wpływ szybkości przepływu azotu na postęp reakcji azotowania [% wag. azotu] i straty SiO (X_{SiO}) po redukcji w temperaturze 1300 °C przez 2 godz.

Fig. 36. Nitrogen content [wt %] and SiO losses (X_{SiO}) vs nitrogen flow during nitridation at 1300 ° C for 2 hrs.

91



92

- Rys. 37. Mikrostruktura granicy rozdziału osnowa-ziarno węgla pokryte tlenoazotkiem
- Fig. 37. The microstructure of the grain boundary between an aluminosilicate matrix and carbon agglomerate with an O'-phase cover



- Rys. 38. Straty masy z powodu odprowadzenia Si $O_{(g)}$ $X_{SiO(hor)}$ w zależności od czasu azotowania w 1450 °C
- Fig. 38. Mass losses because of the SiO loss vs the time of nitridation at 1450 °C



- Rys. 39. Dyfraktogramy materiałów o wydłużonym czasie azotowania: a) czas azotowania wydłużony o 3 godz. po zaniku obecności CO; b) czas azotowania wydłużony o 2 godz. po zaniku obecności CO w warunkach swobodnego wypływu gazu poreakcyjnego
- Fig. 39. XRD of the tablets after prolongated nitridation: a) + 3 hrs after the end of CO evolution; b) + 2 hrs after the end of CO evolution and with the open gas outlet

ad 2. Tworzenie się β -sialonu, zgodnie z proponowanym modelem (51) jest reakcją heterogeniczną i jej przebieg jest również kontrolowany przez ciśnienie cząstkowe p_{co}. Strefowy przebieg reakcji, zgodny z kierunkiem przepływu azotu (rys. 28), jak i znaczne "opóźnienie" w stosunku do faz przejściowych tlenoazotku i mulitu

93

potwierdzają istotną rolę ciśnienia cząstkowego tlenku węgla p_{CO} . W danej strefie powinno ono spaść poniżej wartości równowagowej, aby mogła się rozpocząć reakcja (51). Innymi słowy, grubość warstwy fazy tlenoazotku stała się na tyle duża, że ilość CO powstająca w wyniku dyfuzji Si daje niższe ciśnienie cząstkowe CO niż p_{CO} równowagowe dla reakcji (51). Przegięcie na krzywej stężenie CO [% obj.] czas reakcji (rys. 26) oznacza zmianę mechanizmu reakcji i dobrze koreluje z czasem, kiedy pojawiają się pierwsze ilości β -sialonu - por. rys. 24. W rezultacie ciśnienie cząstkowe tlenku węgla wpływa na kinetykę reakcji w sposób złożony, w zależności od strefy i etapu, na jakim znajduje się reakcja, a zależności między parametrami reakcji są niespójne i trudne do ustalenia (tablica 10).

ad 3. Zmiany stopnia podstawienia roztworu stałego β-sialonu i towarzyszące im zmiany zawartości fazy 15R należałoby powiązać z wydzielaniem się gazowego monotlenku krzemu, który może być zarówno produktem redukcji w obecności węgla (21), jak i utleniania (53) i (54) przy niskiej prężności tlenu. Przebieg tych reakcji jest trudniejszy do udowodnienia. Produkty kondensacji w końcowej części reaktora składają się z różnych związków krzemu począwszy od amorficznej krzemionki i krystobalitu przez azotek, a na węgliku kończąc, mogą być efektem I etapu redukcji związanego z powstawaniem sialonu O'.

Tablica 10

		1						
Para- metry reakcji	Masa wsadu [g]	Szybkość przepły- wu azotu [ml/min]	Średnica reaktora [mm]	Odpływ gazu regulo- wany	Czas reakcji [godz.]	Roztwór stały - z	Produk- ty kon- densacji: a.fazowa	Straty masy obs/straty masy teor.
1.	2.0	200	30	tak	3	3.0		1.2
2.	2.0	200	30	nie	2	2.7		1.5
3.*	20.0	200	30	tak	14	3.0	Si ₂ N ₂ O	1.2
							β -Si ₃ N ₄	
							α -SiO ₂	
							SiC śl.	
4.	20.0	300	30	tak	12	2.9		1.3
5.	80	300	30	tak	18	3.3		1.1
6.*	300	600	50	tak	31	2.5		1.05

Wpływ parametrów reakcji na efektywność redukcji i azotowania w 1450°C. Czas reakcji odpowiada okresowi obecności CO_(e) w gazie poreakcyjnym

* Krzywa wzrostu temperatury miała izotermiczny przystanek w 1200°C przez 30 min

Jeżeli po zakończeniu redukcji i wyczerpaniu węgla w układzie, straty masy i wzrost zawartości fazy 15R są związane z lotnym $SiO_{(g)}$, to zmiana warunków przepływu azotu powinna modyfikować skład fazowy materiału. W istocie otwarcie reaktora i swobodny wypływ gazów już po zakończeniu reakcji powstawania β -sialonu 95

prowadziło do znacznej intensyfikacji jego rozkładu i powstania politypoidu AlN fazy 15R (rys. 39b). Z drugiej strony, w warunkach zamkniętego reaktora i kontrolowanego wypływu gazu znaczna część SiO_(g) ulegała kondensacji do fazy amorficznej wewnątrz próbki, co przejawiało się podwyższeniem poziomu tła w badaniach dyfrakcji rentgenowskiej (rys. 39a).

Poczynione spostrzeżenia mają zasadnicze implikacje praktyczne, bo stawiają pod znakiem zapytania stabilność ceramiki β-sialonowej. Zagadnienia te zostały podjęte w dalszej części pracy.

4.2.5. Model procesu azotowania w układzie SiO₂-Al₂O₃-C

Przebieg reakcji redukcji i azotowania mieszaniny tlenków z sadzą węglową jest procesem wielostopniowym, składającym się z szeregu reakcji jednostkowych, konkurencyjnych i nakładających się na siebie, zależnych od lokalnego ciśnienia cząstkowego reagentów gazowych $CO_{(g)}$, $SiO_{(g)}$, $Al_{(g)}$, $O_{2(g)}$, $O_{(g)}$, które decydują o kierunku reakcji i końcowym składzie fazowym. Kluczową rolę w określaniu kierunku reakcji odgrywa odpowiednia ilość węgla, co wynika z wcześniej przeprowadzanych badań relacjonowanych w przegladzie literatury, obliczeń termodynamicznych i przeprowadzonych eksperymentów. Jeżeli lokalnie zostanie zaburzona kinetyka choćby jednego z procesów, to odpowiadająca mu zmiana ciśnienia cząstkowego reagentów może poprowadzić reakcję w innym kierunku.

Celem tej części pracy było uzyskanie monofazowego β -sialonu o z=3, czyli określenie optymalnych parametrów dla przeprowadzenia redukcji i azotowania danej mieszaniny tlenkowo-węglowej.

Reakcje redukcji i azotowania rozpoczynają się na powierzchni ziarn węgla i krzemionki, która w dużym stopniu pozostaje amorficzna, podczas gdy pozostała jej część przereagowuje na mulit. W wyniku reakcji w fazie gazowej (48) następuje kondensacja fazy O' na powierzchni ziarn węgla, a reakcja w 1450°C przebiega zgodnie ze schematem przedstawionym na rys. 40. W tym etapie reakcja jest kontrolowana przez szybkość dyfuzji krzemu i tlenu przez warstwę tlenoazotku. W miarę wzrostu jej grubości stężenie krzemu i tlenu na powierzchni węgla będzie się zmniejszać i może dojść do redukcji tlenoazotku według jednej z reakcji:

$$3Si_2N_2O + 3C + N_{2(g)} \rightarrow 2Si_3N_4 + 3CO_{(g)}$$

$$\tag{55}$$

 $Si_2N_2O + C \rightarrow SiC + N_{2(g)} + SiO_{(g)}$ (56)

co obserwowano w materiale z dużymi aglomeratami cząsteczek sadzy (rys. 25).



(2-x) SiO₂ + 0,5xAl₂O₃ + $(1-0,5x)N_2$ + $(3-1,5x)C \rightarrow$ Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{1+x} + $(3-1,5x)CO_{(0)}$

- Rys. 40. Model reakcji $(2-x)SiO_2 + 0.5xAl_2O_3 + (1-0.5x)N_2 + (3-1.5x)C \rightarrow Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{(1+x)} + (3-1.5x)CO_{(g)} w I etapie azotowania w 1450 °C$
- Fig. 40. Model of the reaction: $(2-x)SiO_2 + 0.5xAl_2O_3 + (1-0.5x)N_2 + (3-1.5x)C \rightarrow Si_{2-x}Al_xN_{2-x}O_{(1+x)} + (3-1.5x)CO_{(g)}$ at the first stage of nitridation at 1450 °C

Prawidłowy przebieg procesu w tym etapie wymaga więc nie tylko stosowania sadzy o drobnym uziarnieniu, ale przede wszystkim rozbicia aglomeratów, co w obecnej pracy realizowano przez dodatek środka powierzchniowo czynnego, a mieszanie wspomagano działaniem ultradźwięków.



- Rys. 41. Mikrostruktura β-sialonu po azotowaniu w 1450°C (masa złoża: 20 g, czas: 14 godz., N₂: 200 ml/min): a) monofazowy β-sialon; b) wielofazowy (β-sialon, fazy 15R, AlN, Si₃N₄) produkt azotowania żelu o szerokiej dystrybucji rozmiarów porów
- Fig. 41. The microstructure of β -sialon after nitridation at 1450°C (batch: 20g, time: 14 hrs, N₂ flow: 200 ml/min): a) monophase β -sialon; b) polyphase product (β sialon, 15R, AlN, Si₃N₄) of nitridation of gel with a broad distribution of the pore size

Obecność w układzie reakcyjnym SiO_(g) w roli produktu i reagenta oraz gradienty ciśnienia cząstkowego między wnętrzem pastylki a jej powierzchnią stwarzają "niebezpieczeństwo ucieczki" tego gazu poza strefę reakcji i kondensacji w zimnych częściach reaktora. W dużej mierze problem ten został rozwiązany przez stosowanie zamkniętego reaktora z kontrolowanym wypływem gazu poreakcyjnego, co na skutek rozszerzalności gazu dawało nadciśnienie 0.11 MPa w reaktorze, a system przegród ograniczał swobodną ucieczkę monotlenku krzemu. Wydaje się też, że zwiększenie długości złoża ograniczało straty wynikające z lotności SiO_(g), co jest zgodne z przyjętą hipotezą malejącego p_{sio} na końcach reaktora.

Przyjęty model sugeruje też, że bardziej korzystne warunki dla wyrównania p_{SiO} w całej objętości złoża będą panowały w reaktorze z pionową rurą, ponieważ granule czy pastylki azotowanego materiału będą równomiernie osiadały wskutek grawitacji eliminując w ten sposób efekt skurczliwości i powstawania uprzywilejowanych kanałów przepływu gazów. Podobnie wszelkie przeszkody na drodze przepływu gazu przez złoże (rynienka, tygiel, przegroda) bądź zróżnicowana mikrostruktura prowadzą do powstania wielofazowego produktu (rys. 41b).

Powstawanie β -sialonu zachodziło na powierzchni ziarn mulitu z udziałem tlenoazotku, węgla i azotu, co schematycznie przedstawiono na rys. 42. Z przyjętego

97

modelu wynika, że wielkość ziarn β-sialonu będzie tego samego rzędu co ziarna mulitu. W mikroskopie obserwowano ziarna o średnicy około 0.5 µm lub mniejsze (rys. 25a, rys. 41a). Reakcje odbywają się bez udziału fazy ciekłej i tym samym stopień spieczenia powinien być niski. Przereagowany materiał w dużym stopniu zachowuje wysoką porowatość i powierzchnię właściwą, co sugeruje utrwalenie gąbczastej struktury sialonu i rokuje nadzieje na podatność materiału na rozdrabnianie. Analizy EDS potwierdzały dużą czystość materiału i brak zanieczyszczeń. Zupełnie wyjątkowo występujące zanieczyszczenia (Ca, S) pochodziły z sadzy i lokowały się w postaci fazy szklistej na granicach pozostałości po aglomeratach węgla (rys. 28, obszar 1).

Wyniki przeprowadzonych badań i opracowany schemat przemian zachodzących w układzie SiO₂-Al₂O₃-C podczas azotowania w 1450° C pozwoliły na sformułowanie postulatów, które powinny być spełnione w celu otrzymania monofazowego materiału β -sialonu. Są one następujące:

- znaczna porowatość (rzędu 60 %obj.) pastylek czy granul przy wąskiej dystrybucji średnicy kapilar,
- wysoki stopień rozdrobnienia i deaglomeracja cząstek węgla (sadzy), co w przeprowadzonych badaniach osiągnięto przez wstępne mieszanie sadzy z wodą zawierającą środek powierzchniowo czynny,
- równomierny, optymalny przepływ gazu przez złoże reakcyjne, np. 600 ml/min przez złoże o masie 300 g lub 200 ml/min przez złoże o masie 20 g,
- "przystanek" na krzywej rozgrzewania reaktora (1200-1250° C) celem zakończenia reakcji krystalizacji mulitu i uniknięcia ewentualnej redukcji i azotowania Al₂O₃,
- zmniejszenie szybkości przepływu azotu w II części reakcji celem ograniczenia powstawania fazy 15R,
- zakończenie reakcji z momentem ustania wydzielania CO.

Wypelnienie wymienionych warunków w przypadku azotowania materiału o masie 20 i 300 g pozwoliło na uzyskanie jednorodnego materiału (rys. 41a), który składał się z β -sialonu o z=3.0±0.1 (eksperymenty z masą 20 g) i z=2.7 ± 0.1 (próby z masą 300 g). W materiale nie było azotku glinu i tylko śladowe ilości fazy 15R. Uzyskano dobrą powtarzalność wyników. W ten sposób zrealizowano pierwsze dwa założenia pracy, tj. otrzymywanie czystego chemicznie i monofazowego β -sialonu.





SiO₂ Al₂O₃ Al_α C mulit faza O' faza β



 $6SiO_2 + 3Al_2O_3 + 15C \xrightarrow{+5N_2} 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 15C + 5N_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4SiO_2 + 15C + 5N_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \rightarrow 3Al$



→ 3Al₂O₃•2SiO₂ + 2Si₂N₂O + 3N₂+9C+6CO → 2Si₃Al₃O₃N₅ + 9CO

Rys. 42. Schemat przemian podczas redukcji karbotermicznej i azotowania w 1450°C

Fig. 42. A sketch of material transformation during carbothermal reduction and nitridation at 1450 °C

. . .

100

4.3. Otrzymywanie spieków β-sialonowych

Technologia otrzymywania gęstych spieków obejmuje rozdrabnianie materiału do ziarn submikronowych, formowanie i spiekanie. Założeniem niniejszej pracy było otrzymywanie spieków bez udziału fazy ciekłej i spiekanych bezciśnieniowo. Warunkiem powodzenia takiej technologii jest zastosowanie proszku o bardzo drobnym uziarnieniu i wąskim rozkładzie ziarn, co spodziewano się uzyskać wykorzystując specyficzną gąbczastą mikrostrukturę pastylek β -sialonu z redukcji karbotermicznej.

Założenia przewidywały również stosowanie taniej, prostej technologii i tu wybór padł na formowanie i odlewanie z gęstwy ceramicznej, a następnie bezciśnieniowe spiekanie. Zagęszczanie i formowanie materiału przez odlewanie do form gipsowych nie wymaga skomplikowanego prasowania izostatycznego i pozwala uzyskać bardzo wysoki stopień zagęszczenia pod warunkiem uzyskania kontroli nad właściwościami gęstwy. Przy realizacji tej pracy posługiwano się wynikami prac nad zagęszczaniem ceramiki β -sialonowej pochodzącej z kaolinu i spiekanej ze znacznym udziałem Y₂O₃ [58,91], właściwościami zawiesin z tegoż sialonu [139,141] oraz korzystano z doświadczeń osobistych wymienionych autorów [170].

Warunki spiekania dobrano tylko na podstawie dostępnej literatury mając świadomość, że szczegółowe badania parametrów spiekania mogłyby poprawić właściwości uzyskanej ceramiki. Ten obszar badań, jakkolwiek niezwykle istotny z punktu widzenia technologii, wykraczał poza ramy nakreślone w tej pracy. Te zaś ograniczały się do potwierdzenia możliwości otrzymywania gęstych spieków bez udziału fazy ciekłej.

4.3.1. Preparatyka spieków sialonowych

Przygotowanie materiałów do spiekania przeprowadzano dwustopniowo: rozdrabnianie w laboratoryjnej kruszarce szczękowej (Pulverisette 1, FRITSCH) do wielkości ziam 0.1 mm i mielenie w atrytorze (Union Process 01STD). Rozmiary ziaren oznaczano metodą sedymentacji (Sedigraph 5100, MICROMERITICS). Zgodnie z przewidywaniami β-sialon rozdrabniał się bardzo łatwo - wyjściowa powierzchnia właściwa materiału była 19,7 m².g⁻¹. Rozdrabnianie w kruszarce trwało 1-2 min, a po mieleniu w atrytorze przez 1 godzinę uzyskiwano średnicę ziarn 1 μm (d₅₀=1.07 μm) - por. [59]. Rozmiar ziarn β-sialonu wyliczony z pomiarów BET (d_{BET}) dla gęstości ρ =3.079 g.cm⁻³ był o rząd wielkości mniejszy (0.1 μm), niż wynikałoby to z pomiarów sedymentacyjnych. Oznacza to, że rozdrobnione ziarna β-sialonu zachowują swoją nanoporowatość. Mielony w tych samych warunkach βsialon z redukcji karbotermicznej kaolinu wymagał rozdrabniania przez 4 godz., a autorzy pracy [60] podają, że sialon pochodzący z syntezy SHS był rozdrobniony do ziarn 0.5 μm po 12 godz. mielenia w atrytorze. Przygotowanie stabilnej gęstwy do odlewania pastylek obejmowało mielenie w atrytorze (2 godz.) z dodatkiem 0.1 % wag. upłynniacza (Dolapix CE64 - poliakryl amonowy), dozowanie 0.1 m NH₄OH do pH 10.2-10.3 i mieszanie na toczących się rolkach. Zawiesina zawierała około 40% wag. części stałych i odlewano ją do pierścieni polietylinowych (\emptyset =25 lub \emptyset =45 mm) na podstawki gipsowe.

Wysuszone pastylki wypalano w piecu do spiekania ciśnieniowego (FPW 100/150-2200-100 DIL, KCE Sondermaschinen GmbH). Dla obniżenia ciśnienia cząstkowego CO pastylki umieszczano w zamykanym tyglu z azotku boru w zasypce składającej się z azotku boru i sialonu. Zasypka sialonowa miała w zamyśle zapobiegać parowaniu SiO_(g) przez wyrównanie ciśnień cząstkowych. Spiekanie prowadzono przy ciśnieniu azotu 1 bar przez wytrzymanie materiału w maksymalnej temperaturze 1675°C przez 2 godz. Szczegóły procedury opisano w pracy [171].

Dla celów porównawczych tę samą procedurę zastosowano do spiekania β -sialonu z redukcji karbotermicznej kaolinu [58] z Uniwersytetu Technicznego w Eindhoven. Ponadto obydwa materiały przygotowano również z dodatkiem spiekającym: 5% wag. Y₂O₃. Jedną serię próbek przygotowano z dodatkiem azotku glinu (10% wag.), bowiem może on być fazą towarzyszącą po redukcji karbotermicznej. Zastosowano następującą symbolikę próbek:

1T/Y - sialon z tlenków + 5% wag. Y_2O_3 ,

2T - sialon z tlenków,

3K - sialon z kaolinu,

 $3K/Y - sialon z kaolinu + 5\% wag. Y_2O_3$

4T/AN- sialon z tlenków + 10 %wag. AlN.

4.3.2. Właściwości spiekanej ceramiki sialonowej

Charakterystykę spieków β -sialonowych przedstawiono w tablicy 11. Pomiarów rozmiarów próbek dokonywano czujnikiem elektronicznym (±0.01 mm), gęstości pozornej - metodą Archimedesa. Wytrzymałość na zginanie oznaczono metodą trzypunktowego zginania na próbkach 5x5x45 mm (INSTRON 4469). W tablicy 11 podano średnią z 10 pomiarów. Badania twardości i odporności na kruche pękanie przeprowadzono na szlifowanych i polerowanych próbkach metodą Vickersa na twardościomierzu ZWICK przy obciążeniu P = 49.05 N i 98.1 N. Twardość H_v wyliczono z pomiarów przekątnych odcisku (2a ±0.01 mm) korzystając ze wzoru:

(57)

(58)

$$H_{\nu} = 1.8544 \left(\frac{P}{(2a)^2}\right) [Pa]$$

gdzie:

2a - długość przekątnej odcisku [m],

P - nacisk piramidki na powierzchnię próbki [Pa].

Przy obliczeniach krytycznego współczynnika intensywności naprężeń wykorzystano zależność wartości K_{te} od długości pęknięcia wychodzącego z naroży odcisku piramidki Vickersa w materiale wyprowadzoną przez Niiharę [172]:

$$K_{lc} = \frac{0.035H_{\nu}\sqrt{a}}{\varphi \left[\frac{H_{\nu}}{E\varphi}\right]^{0.4}\sqrt{l}} \left[Pa.m^{\frac{1}{2}}\right]$$

gdzie:

E - moduł Younga, oszacowany na 170 GPa,

 φ - stała równa 3,

H, - twardość [Pa],

l - długość pęknięcia [m],

a - połowa przekątnej odcisku [m]; stosunek wartości *l:a* zawierał się w przedziale 0.1-2.5, a zatem były to pęknięcia Palmquista.

Własności otrzymanych spieków mieszczą się w przedziałach, jakie uzyskiwano dla ceramiki otrzymywanej z sialonu po redukcji karbotermicznej (por. tablice 1 i 11). β -sialon z tlenków bez dodatków spiekających został zagęszczony do niskiej gęstości (gęstość względna 89%), ale obserwacje mikrostruktury potwierdzają, że mamy do czynienia ze spiekaniem przebiegającym w oczekiwany sposób i bez udziału fazy ciekłej (rys. 45). Dalsza poprawa stopnia zagęszczenia na pewno będzie możliwa drogą optymalizacji parametrów zagęszczania i spiekania. Można oczekiwać, że po osiągnięciu wyższego stopnia spieczenia poprawie ulegną również własności mechaniczne. Interesujące jest, że sialon pochodzący z kaolinu, bez dodatku Y_2O_3 , spiekał się bardziej efektywnie niż sialon pochodzący z czystych tlenków i umożliwiał uzyskanie ceramiki o wyższej twardości. Sądzi się, że niektóre zanieczyszczenia kaolinu mogły być źródłem niewielkich ilości fazy ciekłej ułatwiającej spiekanie, tym bardziej że wpływ obecności tlenku itru na gęstość spieków wywodzących się z kaolinu jest mniej znaczący niż ceramiki z bardziej czystego sialonu.

103

Wyniki badań otrzymanych spieków potwierdzają oczywistą zależność, że tlenek itru bardzo efektywnie poprawia spiekalność sialonu dając materiał o gęstości bliskiej teoretycznej, a obserwacje mikrostruktury ujawniają znaczne (przeciętnie 6-10% powierzchni) obszary fazy szklistej otaczającej ziarna β -sialonu (rys. 43). Przy wyższej gęstości uzyskiwano lepszą twardość materiału, ale krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{ic} praktycznie się nie zmieniał.

Zanieczyszczenia w siałonie z kaolinu występowały w różnej postaci w zależności od rodzaju kationu oraz obecności bądź nieobecności fazy ciekłej spowodowanej tlenkiem itru. Głównym zanieczyszczeniem był tytan (1.7% wag. TiO₂ w kaolinie), który po spiekaniu sialonu występował w postaci TiN (rys. 43b). Drobne kryształy TiN występują w postaci kilkumikrometrowych aglomeratów, nie pomagają w ... spiekaniu i należy się spodziewać obniżenia własności mechanicznych takiego spieku. Z pozostałych zanieczyszczeń żelazo występowało w śladowych ilościach. zazwyczaj w towarzystwie TiN. Znacznie częściej obserwowano obecność Ca i to zarówno w sialonie z tlenków, jak i tym z kaolinu (0.03% wag. CaO w kaolinie). Źródłem wapnia w siałonie mógł być gips znajdujący się w sadzy weglowej, a pochodzący z odsiarczania spalin. Niewielkie ilości siarki i wapnia znajdowano w sialonach po redukcji karbotermicznej (np. rys. 28), natomiast po spiekaniu nie stwierdzano obecności siarki, która prawdopodobnie wyparowała podczas wysokiej temperatury spiekania - 1675° C. Nie zaobserwowano koncentracji wapnia w fazie szklistej w sialonach spiekanych z udziałem Y₂O₂. Wniosek, że wapń wchodzi do struktury α -sialonu, byłby na tym etapie badań przedwczesny, bo nie znaleziono dowodów pozytywnych. W czystym sialonie, gdzie nie było fazy ciekłej, jony wapnia tworzyły odrebne wydzielenia (rys. 44).

Własności spieków sialonowych, do których wprowadzano azotek glinu, są wyjątkowo niekorzystne: niska gęstość, znaczna porowatość, bardzo niska twardość. Sugerują, że materiał wymaga optymalizacji warunków spiekania, wyższej temperatury bądź zastosowania spiekania pod ciśnieniem. Z drugiej strony zaobserwowano korzystne tendencje w postaci wchodzenia azotku glinu do roztworu stałego sialonu (wzrost stopnia podstawienia z, zmniejszenie zawartości AlN) i wyższej odporności na pękanie. Ta ostatnia może być jednak wynikiem wyższej porowatości materiału.

Spiekanie wywołuje też zmiany składu fazowego: wzrost stopnia podstawienia z β sialonu i zmniejszenie jego zawartości, głównie kosztem fazy amorficznej w próbkach spiekanych z udziałem Y₂O₃. Zanika też faza 15R, a pojawiły się nowe, bogatsze w tlen: faza X i α -Al₂O₃. Fazę X identyfikowano na podstawie karty JCPDS nr 34-0719, a dyskusję na temat zbieżności danych dyfraktograficznych fazy J (30-0832) i fazy X przedstawiono wcześniej [171], uznając, że opisują one tę samą fazę.

Zmienność stopnia podstawienia roztworu stałego β -sialonu oraz niestabilność składu fazowego podczas przedłużonego azotowania (wzrost zawartości fazy 15R)

lub spiekania (zanikanie fazy 15R) zrodziły obawy o możliwość niekontrolowanych zmian składu fazowego podczas pracy materiału w wysokiej temperaturze. Do chwili obecnej nie jest wiadomo, aby takie badania były prowadzone. Gwoli ścisłości należy jednak zauważyć, że zmiany roztworu stałego i składu fazowego obserwowano w proszkach otrzymywanych metodą SHS [60-61] upatrując przyczyn tych zjawisk we właściwościach samej metody, dającej produkt nie do końca przereagowany.

Tablica 11

Właściwości spieków sialonowych

			1				
			1T/Y	2T	3K	3K/Y	4T/AN
Gęstość pozorn	a odlewów	v [g.cm ⁻³]	1.54±	1.77±	1.28±	1.09±	1.40±
			0.02	0.03	0.04	0.01	0.01
Gęstość spieku	[g.cm ⁻³]	17.8 10	3.03±	2.75±	2.90±	2.98±	2.35±
			0.01	0.04	0.1	0.01	0.04
Gęstość względ	lna)*	11	0.98	0.89	0.91	0.97	0.76
Skurczliwość [%]	liniowa	spiekania	18.3±	13.1±	21.7±	25.6±	15.1
Twardość Hv [0	GPa]		11.5±	9.0±	12±0.5	12.5±	3.5±
	he 14.40		0.5	0.5		0.5	0.5
Krytycz. Wspo [MPa.m ^{1/2}]	ółcz. int.	napr. K _{ic}	3.5	3.7	3.5	3.8	4.4
Wytrzymałość	na zginani	e [MPa]	+	580± 50	520± 60		-
Stopień	przed sp	iekaniem	2.5±0.1	2.5±	2.6±	2.6±	2.5±
podstawienia z				0.2	0.1	0.1	0.1
	po spiek	po spiekaniu		3.1±	2.7±	2.8±	3.3±
				0.1	0.1	0.1	0.1
Skład fazowy	przed	β-sialon	90±5	90±5	90±5	90±5	90±5
	spieka- niem	15R	10	10	10	10	10
-715	ро	β-sialon	80±5	90±5	85±5	60±5	90±5
	spieka-	15R		-	5	5	-
	niu	faza X		5	10	10	5
		α -Al ₂ O ₃	10	śl.	śl.	5	AIN-5
11		f.amorf.	tak	•	-	tak	-
Zawartość	przed sp	iekaniem	22.8	22.8	19.8	19.8	22.8
azotu [% wag.]	po spieka	aniu	22.3	22.3	19.2		22.5

* Gęstość β-sialonu dla z=3, ρ=3.079 g.cm⁻³ [173]



1 2 3 4 keV
 Rys. 43. Mikrostruktura ceramiki β-sialonowej spiekanej z dodatkami Y₂O₃: a) β-sialon z tlenków (1T/Y) trawiony w stopionych solach KNO₃+KOH; b) β-sialon z kaolinu (3K/Y), trawiony w HF; 1-3 analiza w oznaczonych miejscach (EDS)

0

Fig. 43. The microstructure of β -sialon ceramics sinered with Y_2O_3 additive: a) oxides derived β -sialon ceramics (1T/Y) etched in melted KNO₃+KOH salts; b) kaolin derived sialon ceramics (3K/Y) etched in HF; 1-3 EDS at the indicated points



- Rys. 44. Mikrostruktura sialonu z kaolinu (3K). Obraz COMPO (a), rozkład powierzchniowy Ca (b); 1-2 widma EDS z analizy wykonanej w oznaczonych punktach JEOL JSM 35
- Fig.44. The microstructure of ceramics from kaolin derived sialon (3K): COMPO image (a) and Ca distribution (b); 1-2 EDS at the indicated points. JEOL JSM 35



- Rys. 45. Mikrostruktura sialonu z tlenków (2T) spiekanego bez dodatków. Trawienie termiczne
- Fig. 45. The microstructure of 2T sialon ceramics produced from oxides redived sialon and sintered without any additives

4.4. Stabilność ceramiki sialonowej

4.4.1. Lotność par w układzie Si-Al-O-N-C

Stabilność ceramiki azotkowej jest mniejsza niż tlenkowej ze względu na trudne do unikniecia wydzielanie azotu w wysokiej temperaturze, a proces ten bedzie oczywiście zależał od ciśnienia azotu, lotności par w danym układzie i obecności reduktorów. Dla graficznego zobrazowania wyników obliczeń termodynamicznych, które pozwolą przewidywać stabilność ceramiki azotkowej, wybrano metodę diagramów lotności par [10, 12]. Są one wykresami izotermicznymi i pokazują ciśnienie cząstkowe dwóch gazów w równowadze z fazami skondensowanymi, które występują w danym układzie. Lotność SiO(g) i podtlenków aluminium nad powierzchnią ceramiki sialonowej musi być rozpatrywana w zależności od ciśnienia cząstkowego tlenu lub azotu. Dla potrzeb niniejszej pracy z niewielkim uproszczeniem przyjęto, że ciśnienie cząstkowe azotu jest stałe, równe 10⁵ Pa. Do obliczeń wybrano temperaturę 1450°C (1723 K) tak z powodu temperatury, w której uprzednio przeprowadzano karboredukcję i - jak się wydaje - górnej temperatury pracy tej ceramiki. Z powodu braku danych termodynamicznych dla roztworu stałego β-sialonu oraz dla czytelności wyników obliczenia przeprowadzono osobno dla układu Si-O-N oraz Al-O-N. Rozważano również skrajne aktywności wegla ac=1 $i a_{C} = 10^{-4}$.

Diagramy lotności par zostały skonstruowane w ten sposób, że log p_{O_2} jest odciętą, a rzędna wyraża log $p_{Me_2O_3}$. Korzystając z podstawowego równania obliczania stałej termodynamicznej równowagi z izotermy van't Hoffa [174]:

$$\ln K = -\frac{\Delta G_{T,p}^{\circ}}{RT}, \quad \text{gdzie:} \quad K = \prod^{P} a_{i}^{n_{i}} / \prod^{R} a_{i}^{n_{i}}$$
(59)

P - produkty, R - substraty, a - aktywność, n - współczynnik potęgowy, Π - iloczyn, wykreśla się zależność p_{MeO_x} od p_{O_2} dla poszczególnych reakcji, które mogą zachodzić w danym układzie. Należą do nich reakcje parowania (niezależne od p_{O_2} , jeżeli parowanie zachodzi w sposób kongruentny), utleniania (niezależne od p_{MeO_x}) i rozkładu (zależne od p_{O_2} i p_{MeO_x}). Na diagramie pozostawia się tylko linie najwyższego równowagowego ciśnienia cząstkowego p_{MeO_x} spośród wszystkich rozważanych reakcji. W ten sposób otrzymuje się wykres maksymalnego ciśnienia cząstkowego danych par w równowadze z odpowiednią fazą skondensowaną. Punkt potrójny T reprezentuje minimum p_{O_2} dla zapobiegania redukcji tlenku i maksymalne ciśnienie cząstkowe p_{MeO_x} , w danym układzie.

Diagramy lotności par w układzie Si-O-N i Al-O-N w temperaturze 1723 K i ciśnieniu $p_{N_2} = 10^5$ Pa skonstruowano według powyższych zasad i przedstawiono narys. 46. Stały się one podstawą do interpretacji zachowania ceramiki β -sialonowej podczas wygrzewania w azocie.

Diagramy lotności par (wszystkie wartości ciśnienia podano w Pa) mogą również służyć do przewidywania warunków aktywnego (lotne produkty reakcji utleniania) bądź pasywnego utleniania ceramiki azotkowej. Utlenianie pasywne będzie miało miejsce przy wysokich ciśnieniach cząstkowych tlenu, gdy produktami utleniania są stabilne tlenki SiO₂ lub Al₂O₃ w postaci stałej lub ciekłej. Punktem przemiany utleniania pasywnego w aktywne będzie punkt T odpowiadający ciśnieniu cząstkowemu tlenu log $p_{O_2} = -8.99$ Pa dla azotku krzemu i log $p_{O_2} = -10.88$ Pa dla azotku glinu w temperaturze 1723 K przy ciśnieniu cząstkowym azotu $p_{N_2} = 10^5$ Pa. Są to wielkości odpowiadające danej reakcji utleniania z utworzeniem stałego tlenku i tym samym zależne od ciśnienia cząstkowego gazowego produktu reakcji, którym w tym przypadku jest tylko azot:

$$Si_2N_2O + 3/2O_2 \rightarrow 2SiO_2 + N_{2(\mu)} \tag{60}$$

W praktyce oznacza to, że położenie punktu T, a tym samym przemiana utlenianie pasywne \rightarrow aktywne zależy od ciśnienia cząstkowego azotu. Odpowiednie dane na temat utleniania Si₁N₄ i SiC przytaczają W.L. Vaughn i H.G. Maahs [175].



Rys. 46. Diagram lotności par w 1723 K dla ciśnienia azotu $p_{N_2} = 10^5 Pa i a_c = 10^4 w$ układzie Si-O-N (a) i Al-O-N (b)

Fig. 46. Volatility diagram for the Si-O-N (a) and Al-O-N (b) systems at 1723 K, $p_{N_2} = 10^5$ Pa and $a_c = 10^4$ Przemiana utleniania pasywnego ceramiki azotkowej w aktywne w sensie fizycznym może zaistnieć tylko w przypadku wcześniejszego utworzenia się warstwy pasywnej i dotyczy praktycznie tylko parowania kongruentnego tego tlenku. W istocie w obu rozpatrywanych układach przy ciśnieniach cząstkowych tlenu w zakresie oznaczonym T-P mamy do czynienia albo z parowaniem inkongruentnym wcześniej utlenionej warstwy z wydzieleniem SiO_(g) lub Al_(g), albo z utlenianiem aktywnym. Wagner [176] wykazał, że aktywne utlenianie Si będzie postępowało tak długo, aż ciśnienie par SiO_(g) nie osiągnie wartości ciśnienia równowagowego koniecznego do kondensacji SiO₂ zgodnie z reakcją:

$$2SiO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2SiO_2 \tag{61}$$

Analogicznie dla utleniania par $Al_{(g)}$ można się spodziewać, że ciśnienie cząstkowe par $Al_{(g)}$ musi osiągnąć wartość zgodną z poniższym równaniem:

$$2Al_{(g)} + 3/2O_{2(g)} \rightarrow Al_2O_3 \tag{62}$$

Minimalne ciśnienie cząstkowe tlenu potrzebne do zapewnienia przebiegu reakcji (61) i (62) można wyznaczyć z przecięcia linii izomolowej z linią wyznaczającą maksymalne ciśnienie równowagowe lotnego produktu utleniania (linia TP), co oznacza, że został spełniony również warunek zachowania masy potrzebny do zajścia reakcji utleniania cząstek gazowych. W omawianych warunkach jest to $\log p_{0_2} = -2.19$ Pa dla układu Si-O-N (punkt A) i $\log p_{0_2} = -5.86$ Pa dla układu Al-O-N. Natomiast maksymalne ciśnienie cząstkowe tlenu dla zamiany utleniania aktywnego na pasywne będzie równe 0.5 ciśnienia cząstkowego p_{SiO} w punkcie przemiany T dla azotku krzemu ($p_{02} = 16.2$ Pa) w temperaturze 1723 K i przy ciśnieniu azotu $p_{N_2} = 10^5$ Pa. W przypadku utleniania azotku glinu $p_{0_2} = 0.00345$ Pa ($\log p_{0_2} = -2.46$) obliczone jako 3/4 ciśnienia cząstkowego p_{AI} w punkcie T. Powyżej tych wartości należy spodziewać się utleniania pasywnego z utworzeniem warstwy tlenkowej na produkcie.

Strata masy w wyniku aktywnego utleniania materiału zaczyna być mierzalna, gdy prężność par danych cząstek gazowych jest większa od 10^{-3} Pa. W rozważanym układzie prężność par Al_(g) jest w pobliżu tej granicy (log p_{Al(g)}= -2.34 Pa), a prężność par SiO_(g) znacznie ją przewyższa (log p_{SiO(g)} = 1.51). Można się zatem spodziewać, że przy niskich prężnościach tlenu w czystym azocie będzie następowało aktywne utlenianie sialonu i obecność aluminium, które obniża prężność par, może się okazać niewystarczająca. Istotne znaczenie może też mieć sposób połączenia środowiska pracy (utleniania) z otaczającą atmosferą. W zamkniętej, odpowiednio małej komorze roboczej może dojść do osiągnięcia stanu równowagi, czyli ciśnienia cząstkowego SiO_(g) określonego w punkcie T i proces aktywnego utleniania zostanie zahamowany. Jeżeli jednak wielkość komory roboczej jest znaczna w porównaniu do elementu z ceramiki sialonowej lub materiał pracuje w układzie otwartym, na przykład w przepływie azotu, to osiągnięcie ciśnienia równowagowego SiO_(g) jest mniej prawdopodobne i aktywne utlenianie materiału może przebiegać bez przeszkód.

Nieco odmiennie sytuacja wygląda, gdy do układu Si-O-N lub Al-O-N wprowadza się węgiel. Do obliczenia maksymalnego ciśnienia cząstkowego p_{MeO_x} , jakie może występować w atmosferze redukującej, konieczne jest wyznaczenie parametrów punktu A' na przecięciu linii izobarycznej odpowiadającej reakcji CO+ $0.5O_2 \rightarrow CO_2$ z linią wyrażającą parowanie danego tlenku przy danym ciśnieniu azotu. Położenie tego punktu, przy założeniu aktywności węgla $a_c=1$ (np. w piecach grafitowych), będzie w istocie zależało od poziomu zanieczyszczenia azotu (zawartości tlenu). Odpowiednie obliczenia wskazują, że wzrost ciśnienia CO powoduje przesunięcie ciśnienia cząstkowego odpowiedniego tlenku MeO_x w kierunku wyższych wartości. W praktyce oznacza to szybsze parowanie warstwy tlenkowej utworzonej na odpowiednim azotku.

Przeprowadzona analiza termodynamiczna układu pozwala przewidzieć warunki, w których należy się spodziewać degradacji, rozkładu bądź utleniania ceramiki azotkowej. Ceramika sialonowa jest znacznie bardziej skomplikowana ze względu na występowanie roztworu stałego, nieznane współczynniki aktywności i różne prężności par produktów gazowych. Weryfikację tych obliczeń przeprowadzono poprzez badanie zachowania się ceramiki sialonowej po wygrzewaniu jej w azocie o różnej czystości i w powietrzu. Zmianę ciśnienia cząstkowego p_{sio} uzyskano przez zastosowanie atmosfery stacjonarnej lub przepływowej.

4.4.2. Trwałość ceramiki β-sialonowej podczas wygrzewania w azocie

Stabilność termiczną ceramiki β -sialonowej badano w atmosferze azotu w temperaturze 1450°C, tej w której uprzednio prowadzono redukcję i azotowanie. Eksperymenty przeprowadzono na spiekanych i polerowanych pastylkach, wygrzewając próbki przez 10 i 20 godz. w przepływającym azocie (5 l/godz.) w piecu rurowym (rura korundowa). W tym przypadku współczynnik aktywności węgla można pominąć. Wprowadzenie przepływu azotu podczas całego eksperymentu miało na celu utrzymywanie niskiego ciśnienia cząstkowego SiO_(g), poniżej ciśnienia równowagowego. Zastosowano bardzo czysty azot o zawartości 20 ppm O₂. Odpowiada mu ciśnienie p_{O2} = 2 Pa. Ponadto przeprowadzono badania stabilności w piecu oporowym grafitowym, gdzie a_c=1. Zamknięta komora pieca pozwalała, jak zakładano, na osiągnięcie ciśnienia równowagowego p_{SiO}. W tym przypadku zastosowano dwa rodzaje azotu: czysty (20 v ppm O₂) i o zawartości 0.2% obj. O₂, któremu odpowiada ciśnienie cząstkowe p_{O2} = 200 Pa.

Wygrzewane pastylki obserwowano następnie w mikroskopie skaningowym, oznaczano rentgenograficznie skład fazowy na powierzchni próbki oraz po rozdrobnieniu materiału, stopień podstawienia z oraz zawartość azotu. Na wypolerowanych próbkach oznaczono twardość materiału oraz krytyczny współczynnik intensywności naprężeń K_{ic} . Wyniki przedstawiono w tablicach 12 i 13.

Tablica 12

	2T - sialon z tlenków			3K - sialon z kaolinu		
	po spieka- niu	10 godz.	20 godz.	po spieka- niu	10 godz.	20 godz.
Straty masy [% wag.]	-	3.8	4.5	-	3.1	3.9
Zawartość azotu [% wag.]	22.8	20.5	18.9	19.8	18.8	16.6
Twardość [GPa]	9.5±0.5	7.0±0.5	4.5±0.5	12.0±0.5	8.0±0.5	6.0±0.5
Kryt. Współcz. int. napr. K_{ic} [MPa.m ^{1/2}]	3.7±0.2	3.7±0.2	3.9±0.2	3.5±0.2	3.3±0.4	3.3±0.5
Parametr z	3.1 ±0.1	3.2±0.1	3.3 ± 0.1	2.7 ± 0.1	3.6±0.3	3.6 ± 0.1
Skład fazowy:β-sialon 15R	90 ± 5 -	82 ± 5	80 ± 5	85 ± 5 5	80 ± 5 5	75 ± 5 śl.
faza X	5	śl.	śl.	10	8	10 ± 5
Al ₂ O ₃	śl.	15 ± 5	18±5	śl.	6±5	15±5

Własności ceramiki β-sialonowej po wygrzewaniu w azocie w 1450 °C; czystość azotu: 20 v ppm O_2

Zmiany zachodzące podczas wygrzewania ceramiki β -sialonowej w bardzo czystym azocie, to jest wzrost stopnia podstawienia, spadek zawartości azotu, pojawienie się nowych faz: fazy X i α -Al₂O₃, można potraktować jako utlenianie aktywne materiału, opisane przez reakcje:

$$2Si_{3}Al_{3}O_{3}N_{5} + 4.5 O_{2} \rightarrow 3Al_{2}O_{3} + 6SiO_{(g)} + 2.5N_{2(g)}$$
(63)

$$6 Si_{3}Al_{3}O_{3}N_{5} + 13.5 O_{2} \rightarrow Si_{12}Al_{18}O_{39}N_{8} + 6SiO_{(g)} + 11N_{2(g)}$$

$$faza X$$
(64)

$$2Si_{4}Al_{2}O_{2}N_{6} + 2.5 O_{2} \rightarrow SiAl_{4}O_{2}N_{4} + 4N_{2(g)} + 7SiO_{(g)}$$
(65)
15R

113

Zmianom składu fazowego towarzyszył dramatyczny spadek twardości (o 50 %) i zwiększenie niejednorodności materiału, co zaobserwowano podczas pomiarów odcisków piramidki Vickersa. Nie stwierdzono natomiast większych zmian wielkości współczynnika K_{le} w wygrzewanych próbkach.

Tablica 13

	Po spiekaniu	10 godz		20 godz.		
		azot 0.2 % O ₂	azot 0.002% O ₂	azot 0.2 % O ₂	azot 0.002% O ₂	
Ubytek masy [% wag.]	-	12.7	8.3	15.3	10.2	
Parametr z	3.1 ± 0.1	2.9	3.0	2.8	2.9	
Skład faz:β-sialon 15R fazaX Al ₂ O ₃ Si ₃ N ₄	90 ± 5 - 5 śl.			90 ± 5 - \$1. \$1. 2-5		
Zawartość azotu [% wag.]	22.8					

Własności ceramiki β-sialonowej (sialon z tlenków 2T) po wygrzewaniu w piecu grafitowym w azocie (0.2% obj.i 0.002% obj. O2) w 1450°C

Proces ten zachodził prawdopodobnie w całej objętości próbki, bo badania rentgenograficzne powierzchni i wnętrza materiału nie ujawniły istotniejszych różnic składu fazowego materiału. Parowanie $SiO_{(g)}$ zgodnie z reakcjami (63) - (65) miało miejsce przede wszystkim znad granic ziarnowych (uwalnianie naprężeń związanych z polerowaniem). W rezultacie na powierzchni wypolerowanego materiału ujawniała się jego ziarnista struktura (rys. 47). Źródłem SiO mogła też być amorficzna krzemionka, która uległa kondensacji (w porach, na granicach ziarnowych) po spiekaniu materiału. W rezultacie tego procesu na powierzchni spieku ziarna wzbogacały się w glin i tlen (rys. 47), a ilość azotu malała.

Na rys. 48 przedstawiono zmiany składu fazowego sialonu od zakończenia redukcji karbotermicznej przez spiekanie i wygrzewanie w przepływającym azocie. Dominującą tendencją tych zmian jest wzrost zawartości faz bogatych w glin i tlen kosztem krzemu i azotu. Proces wzbogacania materiału w glin miał miejsce także podczas wydłużonego azotowania po zakończeniu redukcji (por. rys. 33). Wspólną cechą tych zjawisk może być tylko ulatnianie SiO_(g). Różnice natomiast polegają na odmiennym składzie fazowym, jaki tworzy się w wyniku parowania, a to zależy od składu atmosfery.

W warunkach przeprowadzonego eksperymentu w bardzo czystym azocie ciśnienie cząstkowe tlenu było log $p_{02}=0.3$ Pa, co dla ceramiki z azotku krzemu oznacza w tych warunkach zakres utleniania aktywnego. Ze względu na przepływ azotu nie było możliwości osiągnięcia ciśnienia równowagowego p_{SiO} i reakcje (63)-(65) mogły przebiegać bez przeszkód.



Rys. 47. Powierzchnia próbki 2T po wygrzewaniu w czystym azocie (20 ppm O₂) w 1450 °C przez 10 godz. Analizy EDS w oznaczonych miejscach

Fig. 47. The surface of the 2T specimen after annealing in pure nitrogen (20 ppm O_2) at 1450 °C for 10 hrs. EDS at the indicated points

Z drugiej strony w układzie Al-O-N utlenianie pasywne z powstaniem tlenku glinu jest nieodwołalne powyżej ciśnienia $p_{O_2} = 0.00345$ Pa (log $p_{O_2} = -2.465$), jeżeli są warunki do zachowania ciśnienia równowagowego Al_(g). Zgodnie z przewidywaniami nie obserwowano zmniejszania zawartości glinu. W krańcowym przypadku można prognozować całkowite utlenienie materiału i wzbogacenie końcowego składu w Al₂O₃.



Rys. 48. Skład fazowy sialonu z tlenków (2T) po azotowaniu, spiekaniu i wygrzewaniu w azocie (5 l/godz. N2) w 1450°C

Fig. 48. Phase assemblage for oxides (2T) derived sialon after nitridation, sintering and soaking in flowig nitrogen (N_2 flow=5 l/h) at 1450 °C

Produkty utleniania ceramiki sialonowej pochodzącej z kaolinu były nieco inne (głównie faza X) i można to wiązać z odmienną mikrostrukturą spieku: ciśnienie cząstkowe p_{SiO} wewnątrz porów zamkniętych w materiale musiało być większe, a faza X może być produktem pośrednim utleniania aktywnego. Podobne rozumowanie można zastosować w celu wyjaśnienia obecności fazy 15R, która tworzyła się podczas procesu karboredukcji w czasie, gdy wyczerpany już został węgiel znajdujący się w układzie (rys. 32-33). Stosując reakcję (65) można wyjaśnić powstawanie fazy 15R. W warunkach redukcji karbotermicznej mieliśmy do czynienia z dużym rozwinięciem powierzchni sialonu, resztkowym tlenkiem węgla $CO_{(g)}$ w gazie poreakcyjnym, co intensyfikowało reakcje wydzielania monotlenku krzemu i związanych z tym strat masy. Deficyt tlenu wynikający z obecności $CO_{(g)}$ powodował, że produktem reakcji utleniania była faza 15R (która zawiera 25% wag. azotu, tyle samo, co β -sialon o z=3) lub też sialon o wyższym stopniu podstawienia (niższej zawartości azotu).



a)

116

b)

Rys. 49. Morfologia nalotu tworzącego się na powierzchni próbki ceramiki sialonowej 2T po wygrzewaniu w azocie $(0.2\% \text{ obj. } O_2)$ w 1450°C w piecu grafitowym; a) SEM. b) obraz pojedynczego włókna (TEM) wraz z dyfrakcją elektronowa



Ceramika sialonowa wygrzewana w azocie w piecu grafitowym ($a_c=1$) podlega innym zmianom, które również noszą znamiona degradacji, przede wszystkim na skutek znaczących strat masy. Ilość β-sialonu nie zmienia się, a skład roztworu stałego przesuwa się nieznacznie w kierunku wyższej zawartości Si. Pozornie układ wzbogaca się w krzem. Ze względu na różnice w prężności par SiO(a) i Al(a) niemożliwe jest szybsze parowanie aluminium, a zatem zmiana składu roztworu stałego musi być związana z inkorporacją Si do roztworu stałego w warunkach redukujących. Źródłem Si może być faza amorficzna powstająca na skutek kondensacji SiO(g) podczas spiekania lub chłodzenia. Niektórzy autorzy [177-179] nie wykluczają nawet wytrącania się metalicznego krzemu podczas chłodzenia ceramiki z azotku krzemu spiekanej w warunkach umożliwiających powstanie wysokiego ciśnienia cząstkowego psio.

Straty masy moga być związane tylko z parowaniem SiO_(e), a powierzchnia próbek była pokryta drobnymi włóknami (rys. 49). Zidentyfikowano je jako whiskersy α - Si_3N_4 po badaniach w mikroskopie transmisyjnym i dyfrakcję wiązki elektronowej. Badanie powierzchni próbek metoda dyfrakcji rentgenowskiej pozwalało stwierdzić z kolei występowanie β -Si₃N₄. Podobnie we wnetrzu próbek również spotykano niewielkie ilości β -Si₃N₄ (tablica 13). Powszechnie sądzi się, że α -Si₃N₄ tworzy się z 117

fazy gazowej [131 - 132], a podobne whiskersy o morfologii zygzakowatej, przedstawione na rys. 49c, obserwowali też Cho i Charles [130] po reakcji redukcji w azocie mieszaniny amorficznej krzemionki (wielkość ziaren 0.01 µm) i drobnodyspersyjnej (350 nm) sadzy węglowej w 1450°C.

Obecność tlenku węgla w tym eksperymencie zmienia zakres ciśnienia cząstkowego tlenu, przy którym rozpoczyna się aktywne utlenianie sialonu. W warunkach eksperymentu dla azotu zawierającego 0.2 % obj. O2 odpowiadający mu log p0. =

2.3 Pa. Dla azotku krzemu w tych warunkach (1723 K, $p_{N_2} = 10^5$ Pa) równowagowe ciśnienie SiO_(g) wyliczono logp_{si0} = -3.1045 Pa. Ponieważ utlenianie pasywne z utworzeniem warstwy stałego SiO₂ będzie zachodziło zawsze, gdy ciśnienie SiO_(e) będzie utrzymywane na tym poziomie (np. zamknięta komora reakcyjna, jak to miało miejsce w trakcie badania) i powyżej ciśnienia cząstkowego log po =

0.5 $\log p_0$ w punkcie potrójnym T (log $p_{si0}=1.51$ Pa), to przy zachowaniu warunków obojętnych należałoby się spodziewać utleniania pasywnego. Jednakże w warunkach redukujących przy tym samym ciśnieniu cząstkowym po, wyliczone ciśnienie równowagowe log psio= -2.12 Pa. Jest to wprawdzie znaczna zmiana, ale najistotniejsze jest, że ciśnienie równowagowe psio w punkcie potrójnym wzrasta aż do wielkości log psio= 3.529 Pa. Zatem utlenianie pasywne może zachodzić dopiero powyżej ciśnienia cząstkowego tlenu log p₀₂ = 0.5*3.529=1.76 Pa. W danym eksperymencie ciśnienie log $p_{0_2} = 2.3$ Pa było o rząd wielkości większe, ale ciągle w obszarze, gdzie tworzenie warstwy pasywnej zależy od warunków kondensacji SiO₂. Stąd efekty utleniania aktywnego nie powinny być zaskoczeniem. Szczególnie należy podkreślić, że spodziewane obniżenie prężności par SiO(g) w roztworze stałym β-sialonu w porównaniu do czystego azotku krzemu nie dało w tym przypadku spodziewanych efektów.

Z kolej reakcja kondensacji azotku krzemu z fazy gazowej:

$$3SiO_{(g)} + 3CO + 2N_{2(g)} \rightarrow Si_3N_4 + 3CO_{2(g)}$$

$$\tag{66}$$

może zachodzić w warunkach, które zastosowano w eksperymencie, gdy log psio na skutek parowania osiągnie wartość -6.55Pa. Bardzo niskie ciśnienie cząstkowe SiO_(e) potrzebne do kondensacji α-Si₃N₄ mogłoby prowadzić do szybkiej degradacji materiału, ale jego przebieg jest ograniczany przez równoległą reakcję (45), w której bierze udział tlenek węgla, a z kolei jego ilość jest limitowana przez zawartość tlenu w azocie. Reasumując, w warunkach, jakie stwarza piec grafitowy, trwałość sialonu będzie zależała od czystości azotu. Im mniejsza zawartość tlenu, tym wolniej będzie przebiegała degradacja materiału.

W wyniku przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że stabilność ceramiki sialonowej w wysokiej temperaturze w atmosferze azotu jest ograniczona. Azot o

wysokiej czystości przy ciśnieniu 1 bara nie zapewnia trwałości β -sialonu, bo ta będzie zależała od ciśnienia cząstkowego p_{sio}. Tym samym materiał będzie w większym stopniu narażony na aktywne utlenianie pracując w układzie otwartym, gdy SiO_(g) jest odprowadzany ze strefy reakcji. Bardzo niska zawartość tlenu w azocie była przyczyną aktywnego utleniania β -sialonu, a niska prężność powstających w jej wyniku par SiO_(g) uniemożliwiała kondensację i tworzenie pasywnej warstwy ochronnej. Stałymi produktami tej reakcji, w zależności od efektywności odprowadzania SiO_(g) mogą być korund, faza X lub faza 15R.

Niekorzystne zjawiska z punktu trwałości ceramiki β -sialonowej zachodziły również podczas wygrzewania jej w azocie w piecu grafitowym, gdzie ciśnienie parcjalne p_{CO} zależy od stopnia zanieczyszczenia azotu tlenem. Pomimo że nie obserwowano efektów wzbogacenia materiału w tlen, to ubytek masy i wydzielanie SiO nosiły znamiona utleniania aktywnego. Zaobserwowana degradacja ceramiki sialonowej w azocie może być szczególnie groźna, gdy jest ona porowata i drobnoziarnista.

4.4.3. Odporność ceramiki β-sialonowej w środowisku powietrza

Utlenianie pasywne ceramiki opartej na azotku krzemu i jej pochodnych jest kontrolowane przez dyfuzję produktów reakcji przez warstwę utlenioną [51], a szybkość dyfuzji opisuje pierwsze prawo Ficka. Jeżeli proces dyfuzji jest badany jako przyrost masy Δm na powierzchnię A_0 w funkcji czasu w określonej temperaturze, to paraboliczne prawo szybkości utleniania można zapisać jako:

$$\left(\frac{\Delta m}{A_{\rm o}}\right)^2 = K_{\rm p} \cdot t + B \tag{67}$$

gdzie: K_{p} - paraboliczna stała szybkości, B - stała, t - czas.

Zatem, jeżeli na spieku z azotku krzemu podczas utleniania tworzy się jednorodna, zwarta warstwa tlenkowa i jeżeli A_0 pozostaje wielkością stałą podczas tego procesu, a szybkość utleniania jest kontrolowana przez dyfuzję, to równanie to powinno opisywać szybkość utleniania takiego materiału. Badania utleniania bardzo czystego azotku krzemu, otrzymywanego z fazy gazowej, wykazały, że szybkość reakcji jest kontrolowana przez dyfuzję tlenu przez wartwę tlenkową [180]. Z drugiej strony dużo niższa szybkość utleniania azotku krzemu w porównaniu do węglika krzemu zaprzecza tym wyjaśnieniom. Du i in. [181] przypuszczali, że jest to spowodowane tworzeniem się pośredniej warstwy tlenoazotkowej (Si₂N₂O) między azotkiem krzemu a SiO₂. W świetle tego opracowania i otrzymanych wyników obecność tlenoazotku krzemu należałoby raczej przypisywać niskiej aktywności tlenu na wewnętrznej granicy faz ceramika azotkowa-warstwa utleniona. Założenia poczynione do opisu utleniania przez prawo paraboliczne zakładają, że skład fazowy warstwy tlenkowej pozostaje stały podczas reakcji, czyli nie ma wydzielania pęcherzyków gazu (azotu), oraz że tworząca się warstewka jest szklista i podczas reakcji nie zachodzi krystalizacja tej warstewki. Sądzi się, że te założenia są spełniane dla azotku krzemu utlenianego do temperatury 1300° C [182], chociaż w niektórych przypadkach obserwowano krystalizację krystobalitu poniżej tej temperatury i odstępstwa od prawa parabolicznego [183]. Niezależnie od temperatury, w której następuje krystalizacja, to w jej efekcie zmienia się wielkość powierzchni A_{0} , przez którą następuje szybka dyfuzja, ponieważ współczynniki dyfuzji w szkle D_a są dużo wyższe niż w odpowiadających im kryształach D_c ($D_c << D_a$). Na zmianę wielkości powierzchni ma również wpływ tworzenie się pęcherzyków azotu oraz mikropęknięcia powstające między kryształami a fazą szklistą. Persson i Nygren [182] opracowali równanie opisujące zmianę funkcji A_0 z czasem t:

$$A(t) = A_0 \frac{1 + (f \cdot \beta - t_0^{-1}) \cdot t}{1 + (\beta - t_0^{-1}) \cdot t}$$
(68)

gdzie: A_0 - powierzchnia warstwy produktu w t = 0, f - ułamek powierzchni warstwy, który jest stały przy $t > t_0$, β - szybkość, z jaką zmniejsza się A_0 . Funkcję A(t) można włączyć do równania parabolicznego:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{K.A(t)}{X} \tag{69}$$

gdzie: K - stała, $X = (\alpha t)^{1/2}$, α - stała szybkości wzrostu warstwy. Po scałkowaniu:

$$\frac{\Delta m}{A_0} = a.\arctan(bt)^{1/2} + ct^{1/2}$$
(70)

Dla $t > t_0$ prawo paraboliczne wyrażone jest równaniem (67).

Inny model matematyczny utleniania ceramiki azotkowej został opracowany przez grupę współpracującą z Y.G. Gogotsi [184]. Opierając się na wynikach P. Andrewsa i F.L. Rileya [186], że na powierzchni utlenianej ceramiki azotkowej tworzy się warstwa szkła krzemianowego wzbogaconego w kationy pochodzące z dodatku spiekającego i ewentualnych zanieczyszczeń oraz że część tego szkła krystalizuje w formie krystobalitu, opracowali oni zespół równań opisujących szybkość wzrostu warstwy tlenkowej. Na rys. 50 przedstawiono schemat budowy warstwy tlenkowej, a poniżej równania opisujące jej wzrost (71).





Fig. 50. Schematics of ceramics oxidation with formation of SiO₂ at L(t) and silicate at $L_s(t)$. Distribution of concentrations of $O_2 - c(x,t)$ and cations $-c_c - (x,t)$ [184]



gdzie: t - czas, L(t) - całkowita grubość warstwy tlenkowej po czasie t, $L_s(t)$ - grubość zewnętrznej warstwy szkła krzemianowego po czasie t, D_s - współczynnik dyfuzji tlenu w szkle krzemianowym, $D_e(V_c)$ - efektywny współczynnik dyfuzji tlenu,

121

 h_s - szybkość wzrostu warstwy szkła krzemianowego kontrolowana przez reakcję chemiczną powstawania szkła krzemianowego, h - szybkość wzrostu warstwy utlenionej kontrolowana przez reakcję chemiczną utleniania na granicy L(t), $h > h_s$, $K=D_a(c_1-c_2)/c_2$ (dyfuzja tlenu, gdzie D_a - współczynnik dyfuzji tlenu w amorficznej krzemionce), $K_s=D_{ca}(c_{c2}-c_{c1})/c_{c1}$ (dyfuzja kationów, gdzie D_{ca} - współczynnik dyfuzji kationów w SiO₂, c_1 - stężenie tlenu na powierzchni warstwy tlenkowej, c_2 - stężenie tlenu na powierzchni rozdziału ceramika azotkowa - warstwa utleniona, c_{c1} - stężenie kationu na granicy szkło krzemianowe - warstwa utleniona, c_{c2} - stężenie kationu na granicy ceramika azotkowa - warstwa utleniona, a, η, ζ oznaczają grubość odpowiednich krystalizujących warstw.

Ostatnio prowadzone obserwacje utleniania ceramiki azotkowej w mikroskopie transmisyjnym *in situ* oraz w mikroskopie o wysokiej rozdzielczości (HREM) ujawniają, że morfologia warstwy utlenionej jest bardziej skomplikowana niż zakładano to w modelu [184], ponieważ warstwa krystobalitu tworzy się w istocie na zewnętrznej powierzchni warstwy utlenionej, a szkło krzemianowe wzbogacone w kationy również może krystalizować w formie odpowiednich krzemianów [185].

Badania utleniania ceramiki sialonowej były jak do tej pory przeprowadzone wyrywkowo [187-190] i głównie dotyczyły sialonu otrzymywanego drogą ciśnieniowego spiekania reakcyjnego. Utlenianie β -sialonu o stopniu podstawienia z=3 można opisać następującym równaniem:

 $2Si_{3}Al_{3}O_{3}N_{5} + 7.5 O_{2} \rightarrow 3Al_{2}O_{3}.2SiO_{2} + 4SiO_{2} + 5N_{2}$ (72)

Wynika z nich, że szybkość utleniania zależy przede wszystkim od stopnia podstawienia w roztworze stałym, ponieważ określa on wzajemny stosunek między aluminium a krzemem, co podczas utleniania decyduje o składzie glinokrzemianowej warstwy utlenionej, a tym samym jej lepkości, zdolności do krystalizacji itp. W dalszej kolejności o składzie warstwy utlenionej będzie decydowała obecność i rodzaj zanieczyszczeń w ceramice sialonowej, rodzaj i skład fazy ciekłej (dodatki spiekające) oraz stopień spieczenia i obecność porów. Model utleniania takiej ceramiki zaproponował Ekström [51], przy czym decydującą rolę w szybkości utleniania przypisuje on szybkości dyfuzji kationów znajdujących się w szklistej fazie międzyziarnowej ceramiki sialonowej, bowiem ich obecność w warstwie utlenionej modyfikuje jej własności.

Szczegółowe badania utleniania ceramiki β -sialonowej spiekanej reakcyjnie z dodatkiem Y₂O₃ [189] wykazały, że paraboliczny model utleniania stosuje się dopiero przy dłuższych czasach utleniania, gdy cała powierzchnia ceramiki została pokryta warstwą tlenkową. Również utlenianie sialonu o większych zawartościach Y₂O₃ było trudne do opisania prawem parabolicznym, co przypisywano krystalizacji warstwy szklistej [191]. Istotne znaczenie miało również odkrycie obecności takich faz, jak tlenoazotek krzemu i/lub faza X we wczesnych stadiach utleniania. W literaturze światowej praktycznie brak jest danych na temat utleniania ceramiki β sialonowej otrzymywanej z proszku po redukcji karbotermicznej z wyjątkiem ostatnio publikowanych komunikatów S. Schimady, które dotyczyły utleniania proszku β -sialonu [192] oraz ceramiki β -sialonowej spiekanej ciśnieniowo w azocie [193] i wcześniejszych prac autorki niniejszego opracowania [194 - 196].

4.4.4. Badania nad kinetyką utleniania ceramiki β -sialonowej

Badania utleniania proszku β-sialonu (wielkość ziaren około 50 μm) przeprowadzono w urządzeniu do badania analizy termicznej DTA/TG/DTG (NETZSCH, STA 409) przy szybkości ogrzewania 15°C/min do 1600° C i przepływie powietrza 12 l/godz. Rejestrowano krzywe DTA, TG, a po zakończeniu analizy oznaczono skład fazowy. Badania kinetyki utleniania prowadzono na spieczonych próbkach w kształcie prostopadłościanu o wymiarach 4 - 9 mm, wyciętych piłą diamentową i polerowanych. Próbki czyszczono w alkoholu metylowym za pomocą ultradźwięków, suszono, mierzono (± 0.05 mm), ważono (± 0.0001 g) i umieszczano w piecu elektrycznym (Carbolite Furnaces RHF 17/35/1700) nagrzanym do odpowiedniej temperatury w zakresie 1250-1450 ± 1°C. Pomiaru masy dokonywano co 5 ks aż do 100 ks na tej samej próbce. Oznaczono zależność przyrostu masy na jednostkę powierzchni w zależności od czasu utleniania. Dla niektórych próbek wykonano oznaczenia porowatości i powierzchni właściwej (Micromeritics Pore Sizer 9310). Wykonano również badania j obserwacje morfologii warstwy utlenionej w mikroskopie skaningowym (HITACHI S-420).

Tablica 14

	Przyrost masy [% wag]	Skład fazowy	Temp. początku utleniania	Temp. maks. utleniania	Temp. końca utleniania	
β-sialon z redukcji tlenków	15.0	mulit -60% α -SiO ₂ - 4% f. amorf 36%	960°C	1360°C	1480° C	
teoret. dla $z=3$	17.7	mulit - 64 % SiO ₂ - 36 %		1010	-	
teoret. dla oznaczonej zawart. N ₂	16.3					

Produkty utleniania β -sialonu w termowadze (z=2.9)



Rys. 51. Model utleniania sialonu według T. Ekström [51]

Fig. 51. Sialon oxidation model by T. Ekström [51

Początek utleniania proszkowego β -sialonu zaobserwowano w temperaturze 960°C (tablica 14), a produkt reakcji zakończonej w 1600°C składał się z mulitu i amorficznej krzemionki. Utlenienie materiału nie było całkowite (niższy przyrost masy niż wynikałoby to z zawartości azotu w materiale wyjściowym); prawdopodobnie grubość warstwy tlenkowej tworzącej się w tych warunkach była mniejsza niż promień największych ziaren β -sialonu przed utlenianiem.

Pewnym problemem przy badaniach kinetyki była porowatość próbek i tym samym powierzchnia utleniania była w istocie większa niż ta, którą obliczano z pomiarów geometrycznych. Pomiary porowatości (rys. 52) pozwalają stwierdzić, że już po 25 minutach utleniania w 1250°C zanikają pory mniejsze od 1 μ m. Podobnie wielkość powierzchni właściwej wyliczona z badań porowatości (rys. 53) spada bardzo wyraźnie z czasem utleniania, przy czym największa zmiana ma miejsce po 25 minutach utleniania. Pomimo to powierzchnia właściwa po 90 minutach reakcji jest ciągle o dwa rzędy wielkości większa, niż wynikałoby to z wymiarów geometrycznych. Pomiary gęstości utlenionych próbek dają rozbieżne wyniki w zależności od metody pomiaru: gęstość piknometryczna nie zmienia się z czasem utleniania, podczas gdy gęstość wyznaczona z pomiarów porozymetrii rtęciowej (gęstość szkieletu) maleje w miarę przedłużania utleniania. Gęstość szkieletu związana jest z metodą pomiaru i oznacza, że rtęć nie dostała się do wszystkich porów. Zatem pasywna warstwa tlenkowa tworzy się nie tylko na powierzchni próbki, ale i na powierzchni wewnętrznych porów aż do "zaklejenia" ujścia porów butelkowych, co daje efekt spadku gęstości i powierzchni właściwej.





Fig. 52. Pore size distribution of 2T sialon ceramics after oxidation at $1250 \,^{\circ}$ for elevated time: a-b) pore population; c-d)cumulative pore volume curves at intrusion (lower) and extrusion (upper)





- Rys. 53. Zmiany mikrostruktury próbki 2T (sialon z tlenków) po utlenianiu w 1250°C: a) powierzchnia właściwa; b) gęstość piknometryczna i gęstość z pomiarów porozymetrii rtęciowej
- Fig. 53. Changes of the microstructure of 2T tablet (sialon from oxides) after oxidation at 1250°C: a) surface area; b) piknometric density and density from mercury porosity

Można oszacować, że grubość warstwy utlenionej po 25 minutach jest rzędu 0.5 µm (zanikają pory o średnicy poniżej 1 µm, rys. 52), a w porach butelkowych postępuje proces zarastania ich włotów, ponieważ praktycznie nie obserwuje się wypływu rtęci przy zmniejszaniu ciśnienia (rys. 52d). Taka ścianka tlenkowa jest dosyć cienka i w czasie badania porowatości metodą porozymetrii rtęciowej może ulec zniszczeniu dając zawyżone wartości powierzchni porów, które faktycznie zostały już wyłączone z utleniania. Niezależnie od tych błędów pomiarowych najistotniejszym procesem

b)



Rys. 55. Kinetyka utleniania w1250°C bezporowatej ceramiki spiekanej z dodatkiem Y₂O₃-1T/Y (a) i porowatego spieku 2T (b) przedstawiona w układzie parabolicznym lącznie z równaniem prostej i współczynnikiem korelacji



Badania kinetyki przedstawiono na rys. 54 w formie przyrostu masy na jednostkę powierzchni geometrycznej. Efekt zmiany wielkości powierzchni w początkowym okresie utleniania jest widoczny w postaci znacznego przyrostu masy (rys. 54 a i b) tych próbek, w których nie osiągnięto całkowitej zwartości. W przeciwieństwie do nich próbka 1T/Y o gęstości teoretycznej 0.98 % utleniała się w 1250°C zgodnie z prawem parabolicznym (rys. 55a).

Utlenianie ceramiki β -sialonowej prowadzi do powstania na powierzchni materiału pasywnej warstwy tlenkowej, której skład chemiczny i fazowy zależy od czasu i temperatury utleniania oraz obecności domieszek w β -sialonie. W wyniku utleniania czystego sialonu w niższej temperaturze (1250-1350°C) powstaje słabo skrystalizowana warstwa szkła glinokrzemianowego. Z obserwacji mikroskopowych wynika, że jest to szkło o dużej lepkości, które nie "rozlewa" się na powierzchni (rys.56a). Obecność tlenku itru oraz zanieczyszczeń lokujących się w fazie szklistej ceramiki β -sialonowej zmienia skład i strukturę warstwy utlenionej w 1250° C - wzrasta stopień krystalizacji, a osnowa szklista ma mniejszą lepkość. Widoczne są "kratery" po pęcherzykach azotu wydostających się na powierzchnię (rys. 56b). W fazie krystalicznej przeważa mulit oraz prawdopodobnie krzemian itru Y₂O₃.SiO₂ (rys. 56c-d). Porównując wyniki EDS ze składem krzemianu itrowego i granatu $3Y_2O_3.5Al_2O_3$ (tablica 15) nie można jednoznacznie rozstrzygnąć, która z tych faz

126

pozostaje zmiana powierzchni podlegającej utlenianiu, jeżeli materiał nie osiągnął całkowitej zwartości podczas spiekania.





b)

a)

Rys. 54. Badania kinetyki utleniania ceramiki β-sialonowej: a) kinetyka utleniania β-sialonu z czystych tlenków (2T). Wyjściowa porowatość spieku - 5.2 % obj.;
b) kinetyka utleniania w 1450°C ceramiki z czystego β-sialonu (2T) i sialonu z kaolinu (3K)

Fig. 54. The study of oxidation kinetics of β -sialon ceramics: a) oxidation kinetics of oxides derived β -sialon ceramics (2T); starting porosity of the ceramics: 5.2 vol.% b) oxidation kinetics of oxides derived ceramics (2T) and kaolin derived (3K), tested at 1450 °C

wiąże Y_2O_3 . Jednakże bilans zawartości glinu w materiale przemawia za krzemianem itru: wydłużone kryształy (analiza obszaru nr 2) identyfikowano jako mulit, który wiąże znaczną zawartość Al, a w osnowie szklistej (obszar 3) glin występuje w ilości granicznej dla szkła glinokrzemianowego bez likwacji.

Tablica 15

Wyniki analizy EDS warstwy utlenionej w 1250°C w obszarach oznaczonych na rys. 56. Obszary 1-3 w próbce 3K/Y (z dodatkiem tlenku itru); obszar 4 - próbka 2T (β-sialon z czystych tlenków)

Pierwiastek		Obszar analizy							
[% atom.]	1	Y ₂ Si ₂ O ₇	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	2	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	3	4		
Si	20	18.8	-	18	9.2	34	29		
Al	15	-	25	28	28.6	7	17		
0	50	63.6	60	53	61.9	53	48		
Y	14	18.8	15	-		-	-		
Ca	-	-	-	-	-	0.4	1.0		
Fe	-	-	-	-	-	0.7	3.1		
K	~	•	-	-	-	0.8	0.8		
Na	-	-	-	-	-	2.9	-		
Ti	0.8	-	-	0.5	-	1.24	-		

Badania kinetyki przyrostów masy wykazują, że lepsze własności ochronne w 1250°C ma warstwa szkłokrystaliczna tworząca się na ceramice spiekanej z dodatkiem Y₂O₃ i jest to niewątpliwie związane z morfologią warstwy. Wpływ porowatości próbek spiekanych bez tlenku itru jest drugorzędny, jeżeli pominie się przyrosty masy powstające w pierwszym okresie utleniania na skutek zamykania porów (por. rys. 52). Kwestią otwartą pozostaje odpowiedź na pytanie, czy lepsze własności ochronne warstwy tlenkowej z udziałem Y₂O₃ wynikają z ograniczenia wielkości powierzchni szklistej, przez którą dyfuzja reagentów jest dużo szybsza niż w kryształach. W opinii niektórych autorów [197-199] badających odporność na utlenianie ceramiki z azotku krzemu decydujące znaczenie w ograniczeniu szybkości utleniania ma krystalizacja warstwy tlenkowej i pojawienie się krystobalitu. Z drugiej strony nie można pominąć wpływu zwilżalności szkła, które umożliwia szczelne pokrycie utlenianego materiału. Własności szklistej powłoki glinokrzemianowej sa bowiem modyfikowane obecnością znacznej ilości kationów Me⁺ i Me²⁺ - ich steżenie na powierzchni wzrosło co najmniej o rząd wielkości w porównaniu do surowców wyjściowych (tablica 15, obszary analizy 3 i 4).



Rys. 56. Morfologia warstwy utlenionej w temperaturze 1250 °C. ceramiki sialonowej z czystych tlenków 2T (a) oraz spiekanej z dodatkiem Y₂O₃ - 3K/Y (b) i 1T/Y (c). Analiza EDS w oznaczonych miejscach

Fig. 56. Morphology of the specimen after oxidation at 1250 °C. Sialon ceramics from oxides 2T (a), sintered with Yttia additive 3K/Y (b) and 1T/Y(c). EDS in the indicated points

Warstwa tlenkowa tworząca się na powierzchni czystej ceramiki sialonowej, porowatej, ale spiekanej bez udziału Y_2O_3 , nie ulega krystalizacji. Tym samym więcej jonów Al wchodzi do szkła, a jego trwałość jest stabilizowana przez obecność kationów modyfikujących (tablica 15, obszar 4). Obserwacje morfologii tej warstwy potwierdzają, że duża lepkość szkła mogła być przyczyną braku zwartości i większej szybkości utleniania.

Właściwości ochronne warstwy tlenkowej ulegają pogorszeniu po utlenianiu materiału w 1450°C (rys. 54b), a przyczyną jest znaczne obniżenie lepkości osnowy glinokrzemianowej, co potwierdzają badania mikroskopowe. Niska lepkość pozwala na szybkie utworzenie warstwy tlenkowej i "zaklejenie" porów, ale z drugiej strony szybkość dyfuzji reagentów jest znacznie większa. Różnica między dyfuzją tlenu przez mulit a dyfuzją przez szkło o niskiej lepkości staje się na tyle znacząca, że o szybkości utleniania będzie decydowała proporcja między powierzchnią, jaką zajmuje mulit i szkło.

Podczas obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że warstwa utleniania w 1450°C na ceramice wywodzącej się z czystych tlenków (2T) zawiera znacznie więcej mulitu niż ta, gdzie sialon pochodził z kaolinu (rys. 57). Ponadto kształt kraterów, jakie utrwaliły się w szkle po uchodzeniu pęcherzyków azotu, gładkość ich brzegów, pośrednio są miarą lepkości szkła, a ta była zauważalnie niższa w materiale wywodzącym się z kaolinu.



Rys. 57. Morfologia powierzchni ceramiki β-sialonowej spiekanej bez dodatków po 24 godz. utleniania w powietrzu w 1450°C: a) sialon z kaolinu (3K), b) sialon z tlenków (2T)

Fig. 57. Morphology of the β -sialon ceramics sintered without any additives after 24 hrs exposure to air at 1450°C: a) sialon ceramics from kaolin (3K), b) ceramics from oxides derived β -sialon (2T) Tym samym wyniki obserwacji budowy warstwy utlenionej są zbieżne z wynikami przyrostu masy w 1450° C (rys. 54b): ceramika sialonowa pochodząca z kaolinu (3K) utlenia się szybciej w 1450° C niż ceramika z czystego sialonu (2T) na skutek niższego stopnia krystalizacji warstwy utlenionej i niższej lepkości osnowy szkła. Trudno rozstrzygnąć, który z tych procesów ma większe znaczenie.

Różnicę w morfologii warstwy utlenionej tworzącej się na obu rodzajach ceramiki sialonowej można wyjaśnić w oparciu o strukturę i właściwości szkła glinokrzemianowego tworzącego się w układzie SiO₂-Al₂O₃. Wchodzenie tetraedrów glinotlenowych $[AlO_4]^{5-}$ do więźby szkła krzemianowego wymaga kompensacji ładunku i w idealnie czystym układzie jest to możliwe, gdy Al znajduje się w koordynacji oktaedrycznej. Z kolei oktaedry glinotlenowe z trudem mieszczą się w więźbie krzemianowej i w rezultacie następuje rozpad spinoidalny, mikrolikwacja lub krystalizacja mulitu, a granica udziału Al₂O₃ w szkle krzemianowym zależy od temperatury [200-201]. Przy proporcji molowej 1:1 granica między mikrolikwacja a krystalizacją mulitu leży około 1000° C. Tym samym utłeniona warstwa na czystym sialonie składa się z mulitu i wysokokrzemianowego szkła o zawartości Al w pobliżu granicznej zawartości.

Obecność domieszkowych kationów Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Fe²⁺ zasadniczo zmienia trwałość szkła glinokrzemianowego, bo pozwalają one na kompensację ładunku w więźbie tetraedrycznej i tym samym wprowadzenie większej liczby jonów glinowych do szkła. Logiczną konsekwencją jest mniejsza ilość krystalizującego mulitu, a osnowa wieloskładnikowa ma niższą lepkość.

W podsumowaniu tej części badań można stwierdzić, że w wyniku utleniania ceramiki sialonowej w powietrzu na jej powierzchni tworzy się pasywna warstwa tlenkowa. Skład chemiczny i fazowy utlenionej warstwy zależy od składu β-sialonu, obecności dodatku spiekającego i zanieczyszczeń, nawet w śladowych ilościach. Te właśnie parametry modyfikują właściwości ochronne warstwy tlenkowej, która składa się z faz, przez które transport reagentów odbywa się z różną szybkością: fazy krystalicznej i szkła o zmiennym składzie chemicznym. W przypadku ceramiki porowatej dochodzi efekt zamykania porów otwartych i zmieniających się w trakcie procesu proporcji miedzy powierzchnią geometryczną a rzeczywistą, na której zachodzi utlenianie. Stopień komplikacji procesu utleniania odbiega daleko od proponowanych wcześniej modeli.

Największą odporność na utlenianie aż do temperatury 1450°C uzyskano dla ceramiki sialonowej pochodzącej z czystych tlenków i spiekanej bez żadnych dodatków. Niewielki poziom zanieczyszczeń, jaki wprowadza β -sialon z kaolinu, pogarsza znacząco własności ochronne warstwy tlenkowej. W warstwie utlenionej obserwowano duży wzrost stężenia kationów pochodzących z wcześniejszych zanieczyszczeń i/lub dodatku spiekającego. Lepszą odporność na utlenianie ceramiki sialonowej z kaolinu lub spiekanej z dodatkiem Y₂O₃ obserwowano tylko w niższej temperaturze.

5. PODSUMOWANIE

Jak wynika z przeglądu literatury i przeprowadzonych badań, zagadnienia związane z karbotermicznym otrzymywaniem β -sialonu i produkcji z niego zwartej i trwałej ceramiki są bardzo złożone. Redukcja karbotermiczna i azotowanie są procesem heterogenicznym, bardzo wrażliwym na zmiany ciśnienia cząstkowego reagentów i produktów, które w rezultacie mogą zmieniać kierunek reakcji i końcowy skład fazowy. Z drugiej strony tylko monofazowy, jednorodny, dobrze spiekający się produkt może stanowić punkt wyjściowy do otrzymywania homogenicznej ceramiki, trwałej do wysokiej temperatury.

Z bogactwa faz i roztworów stałych występujących w układzie Si-Al-O-N wybrano β -sialon ze względu na jego stabilność termiczną, szeroki zakres roztworu stałego i znaczny udział wiązań Al-O w strukturze materiału umożliwiających dość łatwe spiekanie w grupie tworzyw azotkowych. U podstaw wyboru metody otrzymywania β -sialonu leżała prostota technologii redukcji karbotermicznej i azotowania, chociaż, jak wykazały przeprowadzone badania, trudnej do kontroli i sterowania bez zgromadzenia gruntownej wiedzy na temat zachodzących tam procesów.

Dobór surowców poczyniony był z myślą nie tyle o prostocie redukcji karbotermicznej, co o właściwościach mającego powstać proszku, czyli jego czystości i podatności na submikronowe rozdrabnianie. W ten sposób eliminowano z układu fazę ciekłą, która co prawda wydatnie przyspiesza wszystkie procesy w ceramice, ale z drugiej strony jest przyczyną wcześniejszej degradacji materiału w wysokiej temperaturze lub wpływa niekorzystnie na inne parametry, np. tworzenie się spieczonych aglomeratów podczas karboredukcji. Szczegółowa analiza problemów związanych z termodynamiką układu (4.2.1), jak i uważna oraz krytyczna lektura wyników dotychczasowych badań publikowanych w dostępnej literaturze pozwoliły dosyć precyzyjnie zaplanować parametry procesu.

Karbotermiczna redukcja tlenków i azotowanie w reaktorze ze stałym złożem i ciągłym przepływem azotu w 1450° C jest kontrolowana przez ciśnienie cząstkowe gazowych produktów reakcji p_{CO} i p_{SiO} , w niewielkim stopniu przez p_{AI} . Różnice w ciśnieniu równowagowym reakcji równoległych do powstawania β -Si_{6-z}Al_zO₂N_{8-z}

prawdopodobnie są niewielkie i z tego powodu zaburzenia takie, jak niehomogeniczna dystrybucja cząstek węgla, zaburzenia mikrostruktury i bardzo szeroki rozkład wielkości porów, nierównomierny przepływ azotu przez złoże, mogą zmieniać przebieg reakcji.

Powstały w wyniku przeprowadzonych badań model zakłada, że reakcja, poprzedzona umiarkowanie szybką krystalizacją mulitu, przebiega zasadniczo w dwóch etapach. Pierwszy związany jest z redukcją krzemionki przez węgiel, a powstałe w wyniku tego gazy $CO_{(g)}$ i $SiO_{(g)}$ spełniają odmienną rolę w dalszym procesie: tlenek węgla jako produkt musi być odprowadzany ze strefy reakcji wraz z przepływającym azotem, aby wzrost jego ciśnienia cząstkowego nie zahamował reakcji redukcji. Drugi z gazów, monotlenek krzemu, nie powinien się wydostać poza strefę reakcji, lecz w połączeniu z azotem (i ewentualnie $Al_{(g)}$) utworzyć fazę O' zgodnie z reakcją (48) kondensując się na powierzchni ziaren węgla. Ten proces, którego szybkość jest prawdopodobnie kontrolowana przez szybkość dyfuzji reagentów przez warstwę tlenoazotku, może zachodzić w całej objętości złoża sięgając wartości równowagowej p_{CO} dla tej reakcji.

Ciśnienie równowagowe p_{CO} reakcji powstawania β -sialonu (51) jest prawdopodobnie niższe niż dla reakcji (48). Ta pierwsza może się rozpocząć, gdy p_{CO} spadnie do odpowiednio niskiego poziomu i, co zrozumiałe, będzie przebiegała strefowo, zgodnie z kierunkiem przepływu azotu. β -sialon powstaje na skutek reakcji w fazie stałej na ziarnach mulitu, który stopniowo wzbogacając się w krzem i azot tworzy roztwór stały β -sialonu o malejącym - w miarę przebiegu reakcji i obecności odpowiedniej ilości węgla - stopniu podstawienia z.

Strefowy, zgodny z kierunkiem przepływu azotu, przebieg reakcji kryje w sobie niebezpieczeństwo rozkładu β -sialonu lub dalszych reakcji z udziałem azotu. Tego sialonu, który jako pierwszy powstał w początkowej strefie złoża, jeśli jego długość jest zbyt duża. Niepożądanym produktem rozkładu β -sialonu jest faza 15R, a jej ilość można ograniczyć zmniejszając szybkość przepływu azotu przez reaktor w końcowym etapie reakcji.

Niemalże jednofazowy β -sialon (śladowe zawartości fazy 15R), otrzymywany w wyniku redukcji jednorazowej porcji 300 g materiału wsadowego, nadspodziewanie łatwo rozdrabnia się w atrytorze do ziaren poniżej 1 µm. Podatność na mielenie jest skutkiem braku spieczonych aglomeratów z powodu nieobecności fazy ciekłej podczas redukcji i wielkości ziaren mulitu, które były sukcesywnie azotowane. Bardzo wysoka powierzchnia właściwa i gąbczasta mikrostruktura otrzymywanego β -sialonu otwierają szerokie perspektywy przed zastosowaniem go do wytwarzania ceramiki sialonowej.

Zagęszczenie proszku β -sialonu przeprowadzono metodą odlewania z gęstwy ceramicznej i bezciśnieniowego spiekania w azocie. Jakkolwiek wysoki stopień

zagęszczenia udało się uzyskać tylko w przypadku spiekania z dodatkiem Y_2O_3 , to niewykorzystane jeszcze możliwości optymalizacji rozdrabniania i zagęszczania dają otwartą drogę do produkcji tą metodą zwartych spieków.

Osobny problem w aplikacji ceramiki azotkowej stanowi jej odporność na utlenianie i stabilność w wysokiej temperaturze. Ceramika azotkowa jest nieodporna na utlenianie w atmosferze czystego azotu. Niskie ciśnienie cząstkowe tlenu prowadzi do aktywnego utleniania materiału, co przejawia się ulatnianiem SiO_(g) i powstawaniem produktów reakcji w postaci 15R, fazy X lub α -Al₂O₃ w zależności od parametrów procesu. Istotnym czynnikiem, który decyduje o stabilności ceramiki sialonowej, jest w rzeczywistości ciśnienie cząstkowe p_{SiO}, które ustala się w wyniku rozkładu sialonu. W warunkach układu otwartego (np. przepływ azotu), gdy monotlenek krzemu jest odprowadzany z komory roboczej, dążenie układu do osiągnięcia równowagowego p_{SiO} prowadzi do znaczącego rozkładu materiału i zmian fazowych. Duża czystość azotu w tym przypadku jest zjawiskiem niekorzystnym, bo przez niskie ciśnienie cząstkowe tlenu stwarza warunki do aktywnego utleniania materiału.

Jeszcze większa degradacja ceramiki sialonowej miała miejsce po wygrzewaniu jej w azocie w warunkach pieca grafitowego w zależności od poziomu zanieczyszczenia azotu. W wyniku intensywnego parowania SiO_(g) i reakcji z tlenkiem węgla obserwowano znaczące straty masy i w zależności od warunków procesu tworzenie się warstwy whiskersów α -Si₃N₄. Trwałość sialonu w zamkniętej komorze w warunkach redukujących zależy od czystości azotu; mniejsza zawartość tlenu opóźnia proces degradacji ceramiki sialonowej, który nosi znamiona utleniania aktywnego (straty masy).

Najbardziej trwała okazała się ceramika β -sialonowa po pracy w atmosferze utleniającej, ponieważ na powierzchni materiału tworzyła się warstwa tlenkowa, a jej właściwości pasywacyjne zależały od temperatury, obecności dodatku spiekającego i zanieczyszczeń. Utleniona powłoka składała się z osnowy szkła glinokrzemianowego oraz kryształów mulitu i krzemianu itrowego Y₂O₃.2SiO₂, jeżeli do spiekania używano tlenku itru. Właściwości osnowy glinokrzemianowej i jej podatność na krystalizację są bardzo wrażliwe na obecność innych kationów.

Pasywacyjny charakter utleniania polegał na zmniejszaniu przyrostów masy w miarę wydłużania okresu utleniania. W większości przeprowadzonych badań nie zaobserwowano jednak parabolicznego przebiegu procesu, w którym zakłada się stałość powierzchni. Jej zmiany wynikały z zarastania porów otwartych. Ochronny charakter utlenionej warstwy zależał od jej składu chemicznego i fazowego: znaczny stopień krystalizacji i osnowa ze szkła o umiarkowanej lepkości gwarantowały niską szybkość utleniania i przebieg zbliżony do parabolicznego.

6. WNIOSKI

- Otrzymywanie β-sialonu z mieszaniny tlenków glinu i krzemu w obecności stechiometrycznej ilości węgla wymaga starannego doboru i precyzyjnej kontroli tych parametrów reakcji, które decydują o dystrybucji węgla w azotowanym złożu i przepływie gazowych reagentów, a czas reakcji, który zależy od wielkości złoża i szybkości przepływu azotu, powinien być zgodny z czasem wydzielania tlenku węgla. Najkorzystniejsze warunki reakcji osiągano w temperaturze 1450°C stosując złoże o masie 300 g oraz przepływ azotu 600 ml/min.
- 2. Reakcje w układzie SiO₂-Al₂O₃-C-N₂ rozpoczynają się od krystalizacji mulitu, która powinna być zakończona przed rozpoczęciem niepożądanej redukcji tlenku glinu i tworzenia azotku AlN. Przy braku zanieczyszczeń i fazy ciekłej przejściowym produktem redukcji i azotowania jest faza O', która na skutek reakcji z mulitem prowadzi do powstania β-sialonu. Strefowy przebieg reakcji w złożu stwarza niebezpieczeństwo rozkładu najwcześniej powstałych ziaren β-sialonu, jeśli na skutek dużej szybkości przepływu azotu ciśnienie cząstkowe p_{SiO} spada poniżej wartości równowagowej. Produktami takiej reakcji są fazy bogate w Al: 15R i/lub α-Al₂O₃.
- Czystość surowców i znaczny stopień rozwinięcia powierzchni pozwalają na otrzymanie materiału, który łatwo się rozdrabnia do wielkości pierwotnych krystalitów oraz umożliwia bezciśnieniowe spiekanie i osiągnięcie znacznej zwartości materiału nawet bez dodatków spiekających.
- 4. Największą stabilność ceramika sialonowa osiąga w atmosferze powietrza, gdzie powstająca na powierzchni warstwa glinokrzemianowa stwarza warunki do utleniania pasywnego aż do temperatury 1450°C, kontrolowanego przez szybkość dyfuzji reagentów przez utlenioną warstwę. Skład chemiczny warstwy i temperatura decydują o właściwościach pasywnych warstwy. Przypuszcza się, że wysokie

ciśnienie p_{SiO} wewnątrz utlenianego materiału stabilizuje jego skład fazowy.

- 5. Ceramika β-sialonowa wygrzewana w azocie w 1450°C ulega utlenianiu aktywnemu w całej objętości materiału, a produktami tej reakcji mogą być faza 15R, faza X lub α-Al₂O₃. Intensywność utleniania ulega przyspieszeniu w układzie otwartym (np. przepływ azotu), który stwarza warunki do odprowadzania produktów reakcji: monotlenku krzemu i azotu i tym samym utrzymywania p_{sio} poniżej wartości równowagowej.
- 6. Degradacja ceramiki β-sialonowej w azocie w warunkach redukujących zachodzi szybciej na skutek wyższego ciśnienia równowagowego p_{SiO} i jednoczesnej kondensacji w postaci włókien α-Si₃N₄. Ograniczenie tych procesów jest możliwe przez zastosowanie układu zamkniętego i zmniejszenie zawartości tlenu w azocie.

LITERATURA

- Oyama Y., Kamigaito O.: Solid solubility of some oxides in Si₃N₄. Japan. J. Appl. Phys.,v.10, 1971, s.1637-42.
- 2. Jack K.H., Wilson W.I.: Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems. Nature Phys. Sci., v.238, 1972, s. 28-9.
- Metselaar R.: Terminology for compounds in the Si-Al-O-N system. J. Eur. Ceram. Soc., v.18, 1998, s.183-184.
- 4. Weiss L., Engelhardt T.: Z. Anorg. Chem. v.65, 1910, s. 1508.
- Jack K.H.: Review. Sialons and related nitrogen ceramics. J. Mat.Sci. v.11, 1976, s.1135-1158.
- Jack K.H.: Sialons and related nitrogen ceramics: their crystal chemistry, phase relationship, properties and industrial potential. w High Temperature Chemistry of Inorganic and Ceramic Materials, Wyd. F.P.Glasser & P.E.Potter. Burlington House, London 1976, s. 204-228.
- 7. Jack K.H.: Progress in Nitrogen Ceramics, Wyd. F.L.Riley, NATO ASI Series E65, Martinus Nijhoff, Haga 1983, s.45.
- Jack K.H.: Silicon nitride, sialons, and related ceramics. w Ceramic and Civilisation, v.III, High Technology Ceramics - Past, Present and Future. The American Ceramic Society, 1987, s.259-88.
- 9. Weiss J., Lukas H.L., Lorenz J., Petzow G., Krieg H.: Calculation of heterogeneous phase equilibria in oxide-nitride systems. CALPHAD, Wyd. Pergamon Press LTD, W.Brytania, v.5, nr 2, 1981, s. 125-140.
- V.L.K., Mitchell T.E., Heuer A.H.: Rewiev graphical displays of the thermodynamics of high temperature gas-solid reactions and their application to oxidation of metals and evaporation of oxides. J. Am. Ceram. Soc., v. 68, 1985, s. 49-58.
- 11. Harude Wada, Ming-Jong Wang, Tseng-Ying Tien: Stability of phases in the Si-C-N-O system. J. Am. Ceram. Soc., v. 71, 1988, s. 827-840.
- Heuer A.H., Lou V.L.K.: Volatility diagrams for silica, silicon nitride, and silicon carbide and their application to high-temperature decomposition and oxidation. J. Am. Ceram. Soc. v. 73, 1990, s. 2789-2803.
- 13. Ziegler G., Heinrich J., Wotting G.: J. Mat. Sci., 1987, v. 22, s.3041.

- 138
- 14. Jack K.H.: Phase diagrams: Materials Science and Technology. Wyd. A.M. Alper, Academic Press, Nowy York 1978, s.241.
- Ekström T., Kall P.O., Nygren M., Olsson P.O.: Dense single-phase β-sialon ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing, J. Mat. Sci. v.24, 1989, s. 1853 - 61.
- Grant G., Demit J., Ruste J., Yen T.S.: Composition and stability of Y-Si-Al-O-N solid solutions based on α-SiAlON structure. J. Mat. Sci. Letters, v.14, 1979, s.1749-51.
- 17. Cao Guo-Zhong: Preparation and characterization of α '-sialon ceramics. Praca doktorska, TUE, Eindhoven 1991.
- Huang Z.K., Greil P., Petzow G.: Formation of α-Si₃N₄ solid solution in the system Si₃N₄-AlN-Y₂O₃. J. Am. Ceram. Soc. v.6-C, 1983, s.97.
- 19. Sun W.Y., Tien T.Y., Yen T.S.: Solubility limits of α-sialon solid solution in the system Si, Al, Y/N, O. J. Am. Ceram. Soc., v.74, 1991, s. 2547-50.
- Shen Z., Nygren M.: On the valence states of Yb, Sm and Eu ions in α-sialon based ceramics. Key Engineering Materials, Wyd. Trans Tech Publications Ltd, Szwajcaria, v.132-136, 1997, s. 755-758.
- Mandal H., Thompson D.P.: The driving force for α⇔β transformation in rare earth αsialon ceramics. Key Engineering Materials, Wyd. Trans Tech Publications, Szwajcaria, v. 132-136, 1997, s.798-801.
- 22. Idrestedt I., Brosset C.: Structure of Si₂N₂O. Acta Chem. Scand., v.18, 1964, s. 1879-86.
- 23. Bergman B., Heping H.: The influence of different oxides on the formation of Si₂N₂O from SiO₂ and Si₃N₄. J. Eur. Ceram. Soc. v.6, 1990, s. 3-8.
- 24. Lewis M.H., Reed C.J., Butler N.D.: Pressureless-sintered ceramics based on the compound Si₂N₂O. Mater. Sci. Eng., v. 71, 1985, s. 87-94
- 25. Trigg M.B., Jack K. H.: Solubility of aluminium in silicon oxynitride. J. Mater. Sci., v.6, 1987, s. 407-408.
- Bowden M.E., White G.V., Barris G.C., Brown I.W.M. Tie-lines to β'-sialon in the Si-Al-O-N phase diagram. Key Engineering Materials. Wyd. Trans. Tech. Publications, Szwajcaria, v. 2, 1997, s. 779-82.
- Gitzen W.H.: Alumina as a ceramic material. Wyd. Am. Ceram. Soc., Inc. Columbus, Ohio, 1970, s.33.Lang G., Foster L.M.: Crystal phases in the system Al₂O₃ - AlN. J. Am. Ceram. Soc., v. 44, nr 6, 1961, s. 255.
- 28. Lang G., Foster L.M.: Crystal phases in the system Al₂O₃ AlN. J. Am. Ceram. Soc., v. 44, nr 6, 1961, s. 255.
- 29. Mc Cauley J.W.: A simple model for aluminium oxynitride spinels. J. Am. Ceram. Soc. v. 61, nr 7-8, 1978, s. 372.
- Metselaar R.: Progress in the chemistry of ternary and quaternany nitrides. Pure & Appl. Chem., v.66, 1994, s. 1815-22.

- Willems H.X., Hendrix M.M., Metselaar R., de With G.: Thermodynamics of Alon I. Stability at lower temperatures. J. Eur. Ceram. Soc., v.10, 1992, s.327.
- Willems H.X., Hendrix M.M., Metselaar R., de With G.: Thermodynamics of Alon.II: phase relations. J. Eur. Ceram. Soc., v. 10, 1992, s.339.
- 33. Corbin N.D.: Aluminium oxynitride spinel: a review. J. Eur. Ceram. Soc., v.5, 1989, s. 143.
- 34. Podsiadło S.: Azotki. Wyd. Naukowo-Techniczne. Warszawa 1991, s. 59.
- 35. Thompson D.P., Korgul P., Hendry A.: The structural characterisation of sialon polytypoids. w Progress in Nitrogen Ceramics, Wyd. F.J.Riley, 1983, s. 61-74.
- Land P.L., Wimmer J.M., Burns R.W., Choudhury N.S.: Compounds and properties of the system Si-Al-O-N. J. Am. Ceram. Soc. v.61, 1978, s.56-60.
- 37. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, aktualizacja z roku 1995.
- Anya C.C., Hendry A.: Stochiometry and crystal structure of X-phase sialon. J. Eur. Ceram. Soc., v.10, 1992, s. 65-74.
- Thompson D.P. Korgul P.: Sialon X-phase. Progress in Nitrogen ceramics, Wyd. F.R. Riley Martinus Nijhoff, The Hague, The Netherlands, 1983r, s. 375-80.
- Gauckler L.J., Lukas H.L., Petzow G.: Contribution to the phase diagram Si₃N₄-AlN-Al₂O₃-SiO₂. J. Am. Ceram. Soc., v.58, (1975), s.346-7.
- Naik I.K., Gauckler L.J., Tien T.Y.: The solid liquid equilibria in the system Si₃N₄-AlN-Al₂O₃-SiO₂. J. Am. Ceram. Soc. v.61. 1978, s.332-5.
- 42. Bergman B., Ekstrom T., Micski A.: The Si-Al-O-N system at temperatures of 1700-1775°C. J. Eur. Cearm. Soc., v.8, 1991, s.141-51.
- Hillert M., Jonsson S., Sundman Bo: Thermodynamic calculation of the Si-N-O system. Z. Metallkd. v. 83, 1992, s. 648-54.
- 44. Dumitrescu L., Sundman Bo.: A thermodynamic reassessment of the Si-Al-O-N system. J. Eur. Ceram. Soc., 1995, s. 239-247.
- 45. Sun W.Y., Kall P.O., Nygren M., Olsson P.O. J. Eur. Ceram. Soc. v. 5, 1989, s.99 -104.
- Dorner P., Gauckler L.J., Krieg H, Lukas H., L., Petzow G., Weiss J.: Calculation of heterogeneous phase equilibria in the SiAION systems. J. Mat. Sci. v. 16, 1981, s. 935-43.
- Hillert M., Jonssons S.: Thermodynamic calculation of the Si-Al-O-N system. Z.Metallkd., v.83, 1992, s.720-8.
- Jack K.H.: Silicon nitride, sialons, and related ceramics. w Ceramic and Civilisation, v.III, High Technology Ceramics - Past, Present and Future. The American Ceramic Society, 1987, s.259-88.
- 49. Wilczewska T., Smolik H.: Sialony tworzywa z grupy ceramiki specjalnej. Materiały Ogniotrwałe, nr 4, 1989, s. 90-93.
- Partyka J.: Układ Si-Al-O-N. Ceramika sialonowa. Szkło i Ceramika, v.42, nr 4, 1991, s. 7-10.

- 51. Ekström T., Nygren M.: SiAlON ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v. 75, nr 2, 1992, s.259-76.
- 52. Michelet J.P., Hafidi A., Lecompte J.P., Jarrige J., Billy M., Martin C., Mexmain J.: Chemical and physical parameters influence on aluminium nitride based ceramic thermal diffusivity. 1st EURO-CERAMICS, wyd. G. de With, Terpstra R.A., Metselaar R., Elsevier Applied Science, Londyn 1989.
- 53. Quinn G.D., Corbin N.D., McCauley J.W.: Thermomechanical properties of aluminium oxynitride spinel. Ceram. Bull. v. 63, nr 5, 1984, s. 723-730.
- 54. Trigg M.B., Jack K.H.: The fabrication of O'-sialon ceramics by pressureless sintering. J. Mat. Sci., v. 23, 1988, s. 481-87.
- 55. Ogbuji Linus U.J.T.: Role of Si₂N₂O in the passive oxidation of chemically-vapordeposited Si₃N₄. J. Am. Ceram. Soc., v.75, nr 11, 1992, s. 2995-3000.
- Kokmeijer E.: Sintering behaviour and properties of β'-Si₃Al₃O₃N₅ ceramics. Praca doktorska, TUE, Eindhoven 1990.
- 57. Lee Hong-Lim, Lim Hun-Jin, Shin Kim, Lee Hyung-Bock: Thermomechanical properties of β -sialon synthesised from kaolin, J. Am. Ceram. Soc., v. 72, nr 8, 1989, s. 1458-61.
- Heijde van der J.C.T., Terpstra R.A., Rutten van J.W.T., Metselaar R.: Total aqueous processing of carbothermally produced β-sialon, J. Eur. Ceram. Soc., v. 17, 1997, s. 319-326.
- 59. Sopicka-Lizer M.: Ceramika sialonowa z proszku otrzymywanego karbotermicznie, Materiały Ogniotrwałe, nr 2, 1997, s.43-50.
- 60. Lis J.: Spiekalne proszki związków kowalencyjnych otrzymywane metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS), Ceramika, nr 44, Kraków 1994.
- 61. Kata D.: Otrzymywanie tworzyw w układzie węglik krzemu azotek krzemu metodą samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej, praca doktorska, AGH, Kraków 1998.
- Ekström T., Käll P.O., Nygren M., Olsson P.O.: Dense single-phase β-sialon ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing, J. Mater. Sci., v. 24, 1989, s. 1853-61.
- 63. Ekstrom T., Persson J.: Hot hardness behaviour of yttrium sialon ceramics, J. Am. Ceram. Soc., v. 73, nr 10, 1990, s.2834 38.
- Zhen-Kun Huang, Tseng-Ying Tien: Solid-liquid reaction in the system Si₃N₄-Y₃Al₅O₁₂-Y₂Si₂O₇ under 1 MPa of nitrogen, J. Am. Ceram. Soc. v. 77, nr 10, 1994, s. 2763-66.
- 65. Ashkin A., Ashkin D., Babushkin O., Ekström T.: At-temperature observation of phase development in yttrium α-sialon. J. Eur. Ceram. Soc. v.15, 1995, s.1101-09.
- Watari K., Nagaoka T., Kanzaki S.: Densification process of α⁴-sialon ceramics. J. Mat. Sci., v.29, 1994, s.5801-07.
- 67. Xu Fang-Fang, Wen Shu-Lin, Nordberg L.-O., Ekström T.: Nucleation and growth of the elongated α'-SiAlON. J. Eur. Ceram. Soc. v. 17, 1997, s.1631-38.

- Bartek A., Ekström T, Herbertsson H., Johansson T.: Yttrium α-sialon ceramics by hot isostatic pressing and post-hot isostatic pressing. J. Am. Ceram. Soc. v. 75, nr 2, 1992, s.432-39.
- Bandyopadhyay S., Hoffmann M.J., Petzow G.: Densification behaviour and properties of Y₂O₃-containing α-sialon-based composites. J. Am. Ceram. Soc., v. 79, nr 16, 1996, s.1537-45.
- Cao G.Z., Metselaar R., Ziegler G.: Formation and densification of α⁺-sialon ceramics. Material Science Monographs, 66B, wyd. P.Vincenzini, Amsterdam 1991, s.1285-93.
- Ingelström N., Ekstrom T.: Relation between composition, microstructure and cutting tool performance of α-β sialons. J. Phys. Colloq. C1, v. 47, 1986, s.347-52.
- 72. Mandal H., Thompson D.P.: Reversible $\alpha \leftrightarrow \beta$ sialon transformation in heat-treated sialon ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., v. 12, 1993, s.421-29.
- Mandal H., Thompson P.: Thermal stability of rare earth densified α-sialon ceramics. Key Engineering Materials, v. 132-136, wyd. Trans Tech Publications, Szwajcaria 1997, nr 2, s. 990-94.
- 74. Shen Z., Nygren M.: On the extension of the α-sialon phase area in yttrium and rareearth doped system. J. Eur. Ceram. Soc. v. 17, 1997, s. 1639-45.
- Rupeng Zhao, Yi-Bing Cheng, Drennan J.: Microstructural features of the α- to β-SiAION phase transformation. J. Eur. Ceram. Soc. v. 16, 1996, s. 529-534.
- Mandal H., Thompson D.P.: CeO₂-doped α-sialon ceramics. J. Mat. Sci. Lett., v. 15, 1996, s. 1435-1438.
- Rupeng Zhao, Yi-Bing Cheng: Phase transformations in Sm (α+β)-SiAION ceramics during post-sinterig heat treatments. J. Eur. Ceram. Soc. v. 15, 1995, s. 1221-1228.
- Zhijian Shen, Ekström T., Nygren M.: Homogenity region and thermal stability of neodymium-doped α-sialon ceramics. J. Am. Ceram. Soc. v. 79, 1996, s.721-32.
- Haviar M., Dobdova J.: Yttrium α-SIALONs problems of formation. Cer. Acta. v.6, no 1, 1994, s.15-20.
- 80. Camuscu N., Thompson D., Mandal H.: Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \leftrightarrow \beta$ sialon transformation. J. Eur. Ceram. Soc. v. 17, 1997, s. 599-613.
- Ekström T., Falk L.K.L., Zhi-Jian Shen: Duplex α,β-sialon ceramics stabilized by dysprosium and samarium.J. Am. Ceram. Soc. v. 80, no 2, 1997, s. 301-12.
- Seeber A., Yi-Bing Cheng.: High temperature stability of α-SiAlONs containing mixed cations. Key Engineering Materials, v. 132-136, wyd. Trans Tech Publications, Szwajcaria, 1997, nr 2, s. 980-83.
- Zhen-Kun Huang, Yao-Zhong Jiang, Tseng-Ying Tien.: Formation of α-sialons with dual modyfing cations (Li + Y and Ca + Y), J. Mat. Sci. Lett. v. 16, 1997, s. 747-51.
- Haviar M., Lenčeš Z., Herbertsson H.: The stability of yttrium α-SiAlON and β-SiAlON at high pressure and high temperature. J. Mat. Sci. Lett., v. 16, 1997, s. 236-38.
- 85. Lumby R.J.: The preparation, structure and properties of commercial sialon. Ceram. Eng. Sci. Proc., v.3, 1982, s. 50-66.
- Greil P., Weiss J.: Evaluation of the microstructure of β-SiAION solid solution materials containing different amounts of amorphous grain boundary phase. J. Mat. Sci., v.17, 1982, s. 1571-78.
- 87. Pompe R.: Patenty SE 8103269-0 (1981), US 463 884 (1983), EP 82-00161 (1982).
- Brown I. W. M., Pompe R., Carlsson R.: Preparation of sialons by NPS tewchnique. 1st EURO-CERAMICS, wyd. G. de With, Terpstra R.A., Metselaar R., Elsevier Applied Science, Londyn, 1989, v.1, s.1484-88.
- 89. Brown I.W.M., Pompe R., Carlsson R.: Preparation of sialons by the nitrided pressureless sintering (NPS) technique. J. Eur. Ceram Soc., nr.6, 1990, s.191-200.
- 90. Lee G.L., Cutler B.: Sinterable sialon powder by reaction of clay with carbon and nitrogen. Am. Ceram. Soc. Bull. v. 58, nr 9, 1979, s.869-71.
- 91. Terpstra R., van der Heijde J.C.T., van Rutten J.W.T., Metselaar R.: Synthesis and processing by slip casting of carbothermal β-sialon on a semi-industrial scale, 3rd EURO-CERAMICS, Wyd. P.Duran, J.F.Fernandez, Faenza Editrice Iberica S.L., 1993, v. 1, s. 45-51.
- Smolik H., Czechowski J., Wala T., Suwak R.: Zastosowanie tworzyw sialonowych w przemyśle metali nieżelaznych. Mat. Konf. VII Międzynarodowej Konferencji Hutniczej, Ustroń, 20-23.V. 1997.
- 93. Hoch M., Nair K.M.: Preparation and characterisation of ultrafine powders of refractory nitrides: II, Sialon. Ceram. Bull. v. 58, nr 2, 1979, s.191-98.
- Reoreanu I, Andronescu E.: Factors affecting the synthesis of sialon. 3rd EURO-CERAMICS, Wyd. P.Duran, J.F.Fernandez, Faenza Editrice Iberica S.L., 1993, v. 1, s.1053-58.
- 95. Cother N.E., Hodgson P.: The development of Syalon ceramics and their engineering applications. Trans. J. Brit.
- Thorel A., Laval J.Y., Broussaud D.: High temperature mechanical properties and intergranular structure of sialons. J. de Physique, v. 47, nr 2, C-1, 1986, s. C1-353-57.
- Mitomo M., Kuramoto N., Suzuki H.: The formation of single phase β-sialon. Mat. Konf. International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Japonia, 1978, s.463-67.
- Suguru Suzuki, Takakuni Nasu, Seiji Hayama, Masakuni Ozawa: Mechanical and thermal properties of β'-sialon prepared by a slip casting method. J. Am. Ceram. Soc. v. 79, nr 6, 1996, s.1685-88.
- 99. Mandal H., Thompson D.P.: Optimization and improvement of sialon ceramics with new heat treatment techniques. Key Engineering Materials, v. 132-136, wyd. Trans Tech Publications, Szwajcaria, 1997, nr 2, s. 984-89.
- 100. Yi-Bing Cheng, Thompson D.P.: Preparation and grain boundry devitrification of samarium α-sialon ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., v.14, 1994, s.13-21.

- 101. Lewis M.H., Mason S., Szweda A.: Sialon ceramics for application at high temperature and stress. w Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics, Wyd. S. Hampshire, Elsevier Applied Science, Londyn 1986, s.175-90.
- 102. Higgins I., Hendry A.: Production of β-sialon by carbothermal reduction of kaolinite. Br. Ceram. Trans. J. v. 85, 1986, s.161-166.
- 103. Bowden M.E., MacKenzie K.J.D., Johnston J.H.: Reaction sequence during the carbothermal synthesis of β-sialon from a New Zeland halloysite. Ceramic Developments. Wyd. C.C.Sorrel i B. Ben-Nissan, Trans. Tech Publications Ltd., Szwajcaria, Materials Science Forum Volumes, v. 34-35, 1988, s.599-603.
- 104. Mazzoni A.D., Aglietti E.F., Pereira E.: Carbonitriding of clay: relation between the weight loss and crystalline phases during reaction. J. Am. Ceram. Soc., v. 76 (9), 1993, s. 2337-40
- 105. Smolik H., Czechowski J.: Azotowanie niektórych krajowych glin w obecności węgla. Materiały Ogniotrwałe, v. 43 (2), 1991, s.29-34.
- 106. Novikova N.N., Samuilov E.V., Sin'kova L.A., Sosyrev V.P., Sphirt M.Y.: Thermodynamic analysis of high-temperature reduction precess of kaolinite-containing coal wastes. Teplofizyka Vysokich Temperatur, v.17 (4), 1979, s.770-776.
- 107. Patel M., Prasanna P.: SEM studies on formation of sialon from kaolinite clay. Interceram. v.40, 1991, s.593-59.
- 108. Hideyuki Yoshimatsu, Tatsumi Yabuki, Hisashi Mihashi: Preparation of sialon powder from mixture of SiO₂ and Al₂O₃.2H₂O by thermal carbon reduction. J. Ceram. Japan Inter. Ed., v.95, 1987, s.544-548.
- 109. Baldo J.B., Pandolfelli V.C., Casarini J.R.: Relevant parameters in the production of βsialon from natural raw materials via carbothermal reduction. Ceramic Powders. Wyd. P. Vinzenzini, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1983, s. 437-44.
- 110. Mukerji J., Bandyopadhyay S.: Sialons from natural aluminosilicates. Advanced Ceramic Materials, v.3 (4), 1988, s.369-73.
- 111. Cho Y.W., Charles J.A.: Synthesis of nitrogen ceramic powders by carbothermal reduction and nitridation. Part 2. Silicon aluminium oxynitride (sialon). Materials Science and Technology. v.7 (May), 1991, s.399-406.
- 112. Hideyuki Yoshimatsu, Hitoshi Kawasaki, Yoshinari Miura, Akiyoshi Osaka: Carbonthermal reduction and nitridation of mixtures of SiO₂ and Al₂O₃.2H₂O. J. Mat. Sci., v. 24, 1989, s. 3280-84.
- 113. Smolik H.: Wpływ parametrów procesu azotowania kaolinu w obecności węgla na tworzenie się β-sialonu. Materiały Ogniotrwałe, v.46 (4), 1994, s.116-23.
- 114. Bastow T., Hardin S.G., Turney T.W.: The formation of β-sialon from a montmorillonite-polyacrylonitrile composite by carbothermal reduction: an NMR, TGA, XRD and EM study. J. Mat. Sci. v. 26, 1991, s.1443-53.
- 115. Higgins I.: Progress Report, 1985, praca niepublikowana.
- 116. Jha A., Davey C., Yoon S.J., Chrysanthou, Tang T.S.: Phase equilibria in the Si-Al-O-N system and the synthesis of ceramic powders by carbothermic reduction of oxides. Ceramics: Charting the Future, Wyd. P. Vinzenzini, Techna Srl. 1995, s. 623-30.

- 117. Cardile C.M., Bowden M.E.: The bahaviour of iron in the formation of β-sialon from a fireclay. Ceramic Development, Wyd. C.C. Sorrel i B. Ben-Nissan, Trans. Tech Publications Ltd., Szwajcaria, Materials Science Forum Volumes, v. 34-38, 1988, s.611-615.
- 118. Hoch M., Manikantan Nair: Preparation and characterization of ultrafine powders of refractory nitrides: II, Sialon. Ceram. Bull., v. 58 (2), 1979, s.191-93.
- Mostaghaci H., Qisheng Fan, Riley F.L., Bigay Y., Torre J.P.: The development of microstructure in sialons prepared from aluminosilicate minerals. Br. Ceram. Trans. J., v. 85, 1986, s.12-16.
- 120. Bergaya F., Kooli F., Alcover J.F.: Synthesis of "SiMON" ceramics from various clays and different sources of carbon. J. Mat. Sci. v. 27, 1992, s.2180-86.
- 121. Yoshiyuki Sugahara, Kazuyuki Kuroda, Chuzo Kato: The formation of β-sialon in the carbothermal reduction process of monmorillonite-polyacrylonitrile intercalation compounds at 1100 °C. Ceramic International, v. 14, 1988, s.1-5.
- 122. Sopicka-Lizer M., Terpstra R.A., Metselaar R.: Carbothermal production of β-sialon from nanosized powders. Third Euro-Ceramics, Wyd. P. Duran i J.F. Fernandez, Faenza Editrice Iberica S. L., v.1, 1993, s. 1085-90.
- 123. Dijen van F.K., Metselaar R.: Reaction-rate limiting steps in carbothermal reduction processes. J. Am. Ceram. Soc., v. 68 (11), 1985, s.16-19.
- Kokmeijer E., Scolte C., Blooms F.: The influence of process parameters and starting composition on the carbothermal production od sialons. J. Mat. Sci., v. 25, 1990, s.1261-29.
- 125. Dijen, van F.K.: The carbothermal production of Si₃Al₃O₃N₅ from kaolin, its sintering and properties. Praca doktorska, TUE, Eindhoven 1986.
- 126. Dijen, van F.K., Vogt U.: The chemistry of the carbothermal synthesis of α -Si₃N₄; reaction mechanism, reaction rate and properties of the product. J. Eur. Ceram. Soc., nr. 10, 1992, s. 273-82.
- 127. Dijen, van F.K., Metselaar R.: The chemistry of the carbothermal synthesis of β -SiC; reaction mechanism, reaction rate and grain growth. J. Eur. Ceram. Soc., nr. 7, 1991, s. 177-84.
- 128. Silva F.L., Vieira J.M.: Reaction kinetics and particle morphology of Si₃N₄ powders prepared from sol-gels. Second Euro-Ceramics, 1991.
- Lee J.G., Miller P.D., Cutler I.B.: Carbothermal reduction of silica. Reactivity of Solids, Wyd. J. Wood, O. Linquiest, N.G. Vannenberg. Plenum Press, N. York 1977, s.707.
- 130. Cho Y.W., Charles J.A.: Synthesis of nitrogen ceramic powders by carbothermal reduction and nitridation. Part 1. Silicon nitride. Mat. Sci. and Tech., v.7 (nr 4), 1991, s.289-98.
- 131. Durham S.J.P., Shanker K., Drew R.A.L.: Carbothermal synthesis of silicon nitride: effect of reaction conditions. J. Am. Ceram. Soc., v. 74, (nr 1), 1991, s.31-37.
- Ekelund M., Forslund B.: Carbothermal preparation of silicon nitride: influence of starting material and synthesis parameters. J. Am. Ceram. Soc., v.75 (nr3), 1992, s.532-39.

- 133. Zhang S.C., Cannon W.R.: Preparation of silicon nitride from silica. J. Am. Ceram. Soc., v.67 (nr10), 1984, s.691-95.
- 134. Ekelund M., Forslund B.: Reactions within quartz-carborn mixtures in a nitrogen atmosphere. J. Eur. Ceram. Soc. (nr 9), 1992, s.107-19.
- 135. Ličko T., Figusch V., Půchyová I.: Synthesis of silicon nitride by carbothermal reduction and nitriding of silica: control of kinetics and morphology. J. Eur. Ceram. Soc. (nr 9), 1992, s.219-30.
- 136. Inoue Hiroshi, Komeya Katsutoshi, Tsuga Akihito: Synthesis of silicon nitride powder from silica reduction. J. Am. Ceram. Soc. Comm., v.65, 1982, C-205.
- 137. Metselaar R., van Neerven A.M.: Reaction engineering parameters for carbothermal production of β-sialon from kaolin. w "Nee Processing and Properties of Fine Ceramics" Mat. Konf. Proc. Int. Workshop for Fine Ceramics" Nr 1, 1990 r, Nagoya, Japan Fine Ceramics Center, s.233-43.
- 138. Szekely J.W., Evans J.W., Sohn H.Y.: Gas-solid reactions. Wyd. Academic Press, N. York 1976.
- 139. Kudyba A., Hintzen H.T., Almeida M., Metselaar R.: Aqueous processing of carbothermally prepared Ca-α-SiAlON and β-SiAlON powders, powder and suspension characterisation" Euro Ceramics V, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications, Szwajcaria, v. 132-136, 1997r., s. 325-28.
- 140. Kudyba-Jansen A., Almeida M., Laven J., Heijde van der J.C.T., Hintzen H.T., Metselaar R.: Aqueous processing of carbothermally prepared Ca-α-SiAlON and β-SiAlON powders: powder and suspension characterisation. J. Eur. Ceram. Soc., v.19, 1999 r., s.2711-2721.
- 141. Kudyba A., Muurmans M., Almeida M., Hintzen H.T., Metselaar R.: Changes in βsialon suspension behaviour due to sintering additive, surfactant and surface oxidation. Ninth CIMTEC, Wyd. P. Vincenzini, 1998.
- 142. Roine A.: Outokumpu HSC Chemistry for Windows, 94027-ORC-T, Finlandia 1994.
- 143. JANAF Thermochemical Tables, Wyd.3, Wyd. M.W. Chase i in., J. Phys. Chem. Ref. Data, v. 14, 1985, s. 1-1856.
- 144. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K.: Thermochemical properties of inorganic substances., Wyd. Springer Verlag Berlin, Heidelberg 1991.
- 145. Fegley M.B.: The thermodynamic properties of silicon oxynitride, J. Am. Ceram. Soc., v.64, 1982, s.C124-126.
- 146. Blegen K.: Equilibria and kinetics in systems Si-N, Si-O-N and Si-C-O-N. Praca doktorska, Technical University of Trondheim, Norwegia 1976.
- 147. Hillert M., Jonsson S., Sundman B.: Thermodynamic calculation of the Si-N-O system. Z. Metallkd. v.83, 1992, nr 9, s.648-54.
- 148. Durham S.J.P., Shanker K., Drew R.A.L.: Thermochemistry of the Si-O-N-C system with relation to the formation of silicon nitride. Canad. Metall. Quart., 1990, s.39-43.
- 149. Koszczenko W.I., Grinberg J.Ch., Koszczenko R.W.: Termodynamiczeskije funkcji B_6As (5-600K), β-SiC (5-2500 K) i Si₃N₄ (5-4000 K). Nieorg. Mat. (ros.) v.21, 1985 r., nr 2, s. 244-248.

- 150. Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics F*A*C*T on line; http://www.crct.polymtl.ca/FACT.
- Bale C.W., Pelton A.D., Thompson W.T.: F*A*C*T Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics: Guide to operations. Wyd. McGill University/Ecole Polytechnique, Montreal 1985.
- 152. Ettlinger M.: Hochdisperse Metalloxide nach dem AEROSIL-Verfahren. Schriftenreiche Pigmente, Degussa, nr 56, 1989.
- 153. Brenhardt C.: Preparation of suspensions for particle size analysis. Methodical recommendations, liquids and dispersing agents. Advances in Colloid and Interface Science, v.29, 1988, s.79-139.
- Hough D.B., Thompson L.: Effect of non-ionic surfactants on the stability of dispersions. Non-ionic Surfactants-Physical Chemistry, Wyd. M.Dekker Inc., N.York i Bazylea 1988, s.602-663.
- 155. Srinivasa Rao A.: Electrokinetic behaviour of commercial alumina powders in dilute dispersions. Advances in Ceram., v.21: Ceramic Powder Science, 1987.
- 156. Hogg R.: Flocculation phenomena in fine particle dispersions. Advances in Ceram., v.21: Ceramic Powder Science, 1987.
- 157. James R.O.: Characterization of colloids in aqueous systems, Advances in Ceram., v.21: Ceramic Powder Science, 1987, s.349-411.
- Fowkes F.M.: Dispersion of ceramic powders in organic media. Advances in Ceram., v.21: Ceramic Powder Science, 1987, s.411
- 159. Bonekamp B.C., Philipse A.P., Veringa H.J.: Effects of agglomerates on the colloidal filtration of silica and alumina suspensions. Ceram. Powder Proc. Sci., 1989, s.599.
- 160. Chung F.H.: Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures.l. Matrix-flushing mathod for quantitative multicomponent analysis. J. Appl. Cryst. v.7, 1974, s.519-25.
- Chung F.H.: Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures.II.Adiabatic principle of X-ray diffraction analysis of mixtures. J. Appl. Cryst. v.7, 1974, s.526-530.
- 162. Chung F.H.: Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures.III.Simultaneous determination of a set of reference intensities. J. Appl. Cryst., v.8, 1975, s.17-19.
- 163. Hubbard C.R., Snyder R.L: RIR-Measurement and use in quantitative XRD. w Methods and Practices. USA, 1991, s.11.2.1-11.2.4,
- 164. Davis B.L., Kath R., Spilde M.: The reference intensity ratio-its measurement and significance. w Methods and Practices. USA, 1991, s.11.8.1-11.8.3.
- 165. Bastin G.F., Heijligers H.J.M.: Quantitative electron probe microanalysis of carbon in binary carbides. Wyd. Uniwersytet Techniczny w Eindhoven (TUE), Eindhoven 1991.
- 166. Joy D.C.: Monte Carlo simulation in Turbo Pascal" Wyd. D.C. Joy, Glasgow 1995.

- 167. Bolech M., Metselaar R.: Carbothermal perparation of Si₂N₂O powder. High Tech ceramics, Wyd. P. Vinzenzini, Elsevier Sci. Publ. B.V., Amsterdam 1987, s.527-533.
- 168. Lefort P., Billy M.: Mechanism of AlN formation through the carbothermal reduction of Al₂O₃ in a flowing N₂ atmosphere. J. Am. Ceram. Soc. v. 76 [9], 1993 r., s.2295-99.
- 169. Jie Zheng, Forslung B.: Carbothermal synthesis of aluminium oxynitride (ALON) powder: influence of starting materials and synthesis parameters. J. Eur. Ceram. Soc., v.15, 1995 r., s.1087-1100.
- 170. Sopicka-Lizer M., Kudyba-Jansen A., Hintzen H.T., Metselaar R.: Możliwości otrzymywania ceramiki α-β-sialonowej bez stosowania spiekania ciśnieniowego. Mat. Konf. VII Seminarium Naukowego: Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Katowice, 13-14 V 1999 r., s.37-42.
- 171. Sopicka-Lizer M.: Trwałość ceramiki sialonowej w warunkach utleniających. Raport z projektu badawczego 7 T08D 047 09, Politechnika Śląska, Katowice 1997.
- 172. Niihara K.A.: A fracture mechanisms analysis of indetation. J. Mat. Sci. Lett., v.2, 1983 r., s.221.
- 173. Haviar M., Johannsen O.: Adv. Ceram. Mat. v.3, 1988 r., s.405.
- 174. Szarawara J.: Termodynamika chemiczna stosowana., Wyd. WNT, Warszawa 1997.
- 175. Vaughn W.L., Maahs H.G.: Active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide and silicon nitride in air. J. Am. Ceram. Soc., v.73 [6], 1990 r., s. 1540-43.
- 176. Wagner C.: Passivity during the oxidation of silicon at elevated temperatures. J. Appl. Phys., v.29, 1958 r., s. 1295.
- 177. Hermann M., Goeb O., Siegel S.: Colouration and decolouration processes in gas pressure sintered silicon nitride ceramics. 6th ECERS, Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, British Ceramic Proceedings No. 60, v.2, 1999 r., s.47-48.
- 178. Goeb O., Hermann M., Siegel S.: Thermodynamic and microstructural studies of coloration and decoloration process during gas-pressure sintering of silicon nitride ceramics. Key Engineering Materials, vols. 161-163, 1999 r., s. 217-220.
- 179. Goeb O., Hermann M., Siegel S.: Correlative thermodynamical and optical studies in gas-pressure sintered silicon nitride ceramics. Mat. Konf. 9th CIMTEC 1998.
- 180. Choi D.J., Fischbach D.B., Scott W.D.: Oxidation of chemically-vapor-deposited silicon nitride and single-crystal silicon. J. Am. Ceram. Soc. v. 72, 1989 r., s.1118-23.
- 181. Du H., Tressler R.E., Spear K.E., Pantano C.G.: Oxidation studies of crystalline CVD silicon nitride. J. Electrochem. Soc., v. 136, nr 5, 1989 r., s.1527-1535.
- 182. Persson J., Kall P.O., Nygren M.: Interpretation of the parabolic and non-parabolic oxidation behaviour of Si₂N₂O. J. Am. Ceram. Soc., v. 75, 1992 r., s. 3377-84.
- 183. Costa Oliveira F.A., Baxter D.J., Ungeheuer J.: The oxidation kinetics of a yttria-doped hot-pressed silicon nitride. Key Engineering Materials, Wyd. Trans Tech Publications, Switzerland, v. 132-136, 1997 r., s. 1580-83.
- 184. Galanow B.A., Ivanov S.M., Kartuzov E.V., Kartuzov V.V., Nickel K.G., Gogotsi Y.G.: Model of oxide scale growth on Si₃N₄ and SiC ceramics: heterogeneous crystallization of SiO₂ and silicates in the scale. Mat. Konf. 9th CIMTEC, Florencja, 14-19 06, 1998 r.

- 185. Guerin V., Backhaus-Ricoult M.: Comparison of the high temperature oxidation mechanisms of additive free, MgO and MgO+Al₂O₃ containing silicon nitride ceramics. J. Mat. Proc.& Manufacturing Sci. v.7, 1998 r.
- 186. Andrews P., Riley F.P.: Silicon nitride oxidation/reoxidation, J. Eur. Ceram. Soc., v.7, 1991 r., s.125-132.
- 187. Inomata Y., Ichikawa J., Nakamura M., Lelly J.A.: The oxidation in air of sialon materials formed without densification aids. J. Mat. Sci. Letters, v.16, 1981r., 2625-28.
- 188. Lewis M.H., Barnard P.: Oxidation mechanisms in Si-Al-O-N ceramics. J. Mat. Sci., v.15, 1980 r., s.443-48.
- 189. Pomeroy M.J., Hampshire S.: Oxidation process in a high substitution β-sialon. Materials Chemistry and Physics., v.13, 1985 r., s.437-448.
- 190. Nakayama S., Shiranita A., Ayuzawa N., Sakamoto M.: Oxidation behaviour of RE-αsialon ceramics (RE=Nd, Sm, Gd, Y, Ho, Er, Yb). J. Ceram. Soc. Jap., Int. Edition, v.101, 1993 r., s. 1152-54.
- 191. Persson J., Nygren M.: The oxidation kinetics of β-sialon ceramics. J. Eur. Ceram. Soc., v.13, 1994 r., s.467-84.
- 192. Shimada S., Aoki T., Kiyono H.: Early-stage thermal oxidation of carbothermal β-sialon powder. J. Am. Ceram. Soc., v.81, nr 1, 1998 r., s.266-68.
- 193. Schimada S., MacKenzie K.J.D.: Oxidation of dense carbothermal β-sialon ceramics prepared by hipping. 6th ECERS, British Ceramics Proceedings No 60, v. 1, 1999 r., s.457-58.
- 194. Sopicka-Lizer M.: Odporność na utlenianie ceramiki β-sialonowej. Mat.Konf. VI Sem. Nauk. Nowe Technologie i Materiały w Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, Katowice, maj 1998 r.
- 195. Sopicka-Lizer M.: Stability of carbothermally derived β-sialon ceramics tested in various environment. Mat. Konf. IX CIMTEC World Ceramic Congress, czerwiec 1998 r.
- 196. Sopicka-Lizer M.: Aktywne i pasywne utlenianie ceramiki sialonowej. Mat.Konf. VIII Międzynar. Konf. Hutniczej, Ustroń, maj 1999 r., s.239-247.
- 197. Baxter D.J., Graziani T., Wang H-M, McCauley R.A.: Degradation of dense silicon nitride in a high temperature combustion environment, Key Engineering Materials, Wyd. Trans Tech Publications, Switzerland, v. 132-136, 1997 r., s.1596-1599.
- 198. Andrews P., Riley F.L.: The microstructure and composition of oxide films formed during high temperature oxidation of a sintered silicon nitride, J. Eur. Ceram. Soc., v.5, 1989 r., s. 245-256.
- 199. Carruth M.H., Baxter D.J., Coley K.S.: The effect of intergranular phase crystallinity on the oxidation rates of a silicon nitride. Key Engineering Materials, Wyd. Trans. Tech. Publications, Switzerland, v. 132-136, 1997 r., s. 1613-1616.
- 200. McDowell J.F., Beal G.H.: Immiscibility and crystallization of Al₂O₃-SiO₂ glasses. J. Am. Ceram. Soc., v.52, nr 1, 1969 r.
- 201. Risbud S.H., Pask J.A.: The SiO₂-Al₂O₃ system. J. Mat. Sci., v.13, nr 11, 1978 r., s.2449-2454.

CERAMIKA SIALONOWA Z PROSZKU OTRZYMYWANEGO KARBOTERMICZNIE - FIZYKOCHEMICZNE PODSTAWY WYTWARZANIA I WŁASNOŚCI

STRESZCZENIE

W części pierwszej pracy przedstawiono analizę stanu wiedzy dotyczącej ceramiki sialonowej. Na wstępie omówiono ogólnie związki i roztwory stałe występujące w układzie Si-Al-O-N do temperatury 1750°C, zakresy trwałości, strukturę i właściwości. W dalszej kolejności poddano krytycznej analizie problemy trwałości i tworzenia się α - i β -sialonu oraz istnienia wzajemnych przemian polimorficznych. Po uzasadnieniu wyboru ceramiki β -sialonowej jako przedmiotu badań omówiono metody otrzymywania i właściwości tak uzyskanej ceramiki. Najwięcej uwagi poświęcono dotychczasowym wynikom prac nad karbotermicznym otrzymywaniem β -sialonu, gdzie przedstawiono dotychczasowe koncepcje mechanizmu reakcji i parametrów kinetycznych kontrolujących przebieg procesu. Z podsumowania tej części pracy wyprowadzono założenia i tezę pracy.

Druga część monografii obejmuje wyniki własnych prac eksperymentalnych, na które składają się badania karbotermicznego otrzymywania β -sialonu, spiekania oraz wyniki trwałości ceramiki sialonowej. Badania redukcji karbotermicznej zostały poprzedzone analizą termodynamiczną równowag fazowych w układach Si-O-C-N oraz Al-O-N-C, co pozwoliło na wstępne określenie najwaźniejszych parametrów.

Badania eksperymentalne redukcji karbotermicznej przeprowadzono na modelowym zestawie mieszaniny $3Al_2O_3+6SiO_2+15C$ bardzo czystych składników o nanometrycznej wielkości ziarn, w strumieniu azotu w zależności od czasu i temperatury reakcji, szybkości ogrzewania, przepływu azotu, mikrostruktury próbek wyjściowych, wielkości złoża. Proces prowadzono zarówno w specjalnie skonstruowanym reaktorze, jak i w urządzeniu do rejestracji DTA i TG. Oznaczono skład fazowy, parametry komórki elementarnej roztworu stałego β -sialonu i stopień podstawienia, zawartość azotu, parametry mikrostruktury oraz wykonano obserwacje mikroskopowe i analizę w mikroobszarach.

Analiza wyników eksperymentalnych unaoczniła kluczową rolę reagentów gazowych i stała się podstawą do opracowania modelu chemicznego reakcji azotowania w układzie SiO₂-Al₂O₃-C. Zakłada on, że ta reakcja, poprzedzona umiarkowanie szybką krystalizacją mulitu, przebiega zasadniczo w dwóch etapach. Pierwszy związany jest z redukcją krzemionki przez węgiel, a powstające w wyniku tego gazy $CO_{(g)}$ i SiO_(g) spełniają odmienną rolę w dalszym procesie. Tlenek węgla musi być odprowadzany ze strefy reakcji, aby wzrost jego ciśnienia cząstkowego nie zahamował redukcji. Natomiast SiO_(g) w reakcji z azotem tworzy fazę O', która kondensuje się na powierzchni ziaren węgla. Drugi etap związany jest z powstawaniem β -sialonu w wyniku reakcji mulitu z fazą O' i przebiega strefowo, zgodnie z kierunkiem przepływu azotu.

Kolejny rozdział opisuje otrzymywanie spieków sialonowych i porównanie ich własności z materiałem, gdzie źródłem β -sialonu był kaolin. Eksperymentalnie udowodniono, że uzyskiwany β -sialon dzięki porowatej mikrostrukturze bardzo szybko ulegał rozdrobnieniu, co pozwoliło na uzyskanie wysokiego stopnia zagęszczenia bez spiekania ciśnieniowego i bez dodatków spiekających. Uzyskany materiał charakteryzował się dobrymi wlasnościami mechanicznymi.

Osobny rozdział poświęcono badaniom stabilności ceramiki sialonowej w temperaturze 1450°C w różnym środowisku gazowym: powietrza, czystego azotu i azotu w piecu grafitowym. Wykazano, że w zależności od środowiska gazowego materiał ulegał różnej degradacji, a jej charakter zależał od ciśnienia cząstkowego tlenu. Wygrzewanie w powietrzu prowadziło do powstania pasywnej warstwy tlenkowej, której własności ochronne zależały od rodzaju zanieczyszczeń znajdujących się w ceramice β -sialonowej oraz od obecności dodatku spiekającego. W atmosferze azotu obserwowano skutki utleniania aktywnego w postaci strat masy, wzrostu zawartości tlenu w materiale, zmian składu fazowego i stopnia podstawienia roztworu stałego.

Ostatni rozdział zawiera podsumowanie oraz wnioski końcowe. Na końcu pracy zamieszczono bibliografię.

SIALON CERAMICS FROM CARBOTHERMALLY DERIVED POWDER - PHYSICAL CHEMISTRY OF MANUFACTURING AND PROPERTIES

ABSTRACT

The literature review on sialon ceramics is presented in the first chapter of the manuscript. First, compounds and solid solutions in the Si-Al-O-N system up to 1750° C are discussed as well as structure, properties and limits of stability of the compounds are given. After critical discussion on stability region of α - and β -sialons, their crystallisation and $\alpha \leftrightarrow \beta$ transformation, β -sialon has been chosen as the primary objective of this research.

Methods of production and properties of β -sialon ceramics are discussed. Special attention has been paid to the carbothermal reduction and nitridation of aluminosilicates as a method of β -sialon production and nowadays concepts of the reaction mechanism and kinetic parameters are presented. The summary of this chapter led to the main objectives of this work concerning the role of gaseous reagents in the final phase composition of the carbothermal reduction.

The second part of the manuscript contains the results of the experiments of carbothermal production of β -sialon, sintering of the resulted material and its stability at high temperature at different gaseous environment. The experiments of the carbothermal reduction followed the thermodynamic assessment of the equilibrium composition in the Si-O-C-N and Al-O-N-C systems resulting in the preliminary setting of the most important parameters of the reaction.

The experiments of carbothermal reduction have been performed on a model mixture of pure, nanosized components weighed according to molar ratio of $3Al_2O_3+6SiO_2+15C$. The influence of the time and temperature, a heating rate, nitrogen flow, the microstructure of the tablets and length of the bed have been examined. Carbothermal reduction was run in a special reactor and in the equipment for thermal analysis (DTA and TG). Phase composition, parameters of the elemental cell, z-parameter of β -sialon solid solution, nitrogen content, parameters of the

microstructure of the resulted material have been studied. The microscope examination and EDS of the polished specimen surfaces have been performed.

The analysis of the experimental results led to discovery of the crucial role of the gaseous reagents in the carbothermal reduction and served as a basis for elaboration of the chemical model of nitridation in the SiO₂-Al₂O₃-C system. It implies that the reaction preceded by the modest crystallisation of mullite, basically runs in the two stages. First of them involves reduction of silica by carbon and evolving gases (CO_(g) and SiO_(g)) play the variant roles in the subsequent process: CO_(g) as a reaction product must be carried away to prevent hindrance of the reduction while SiO_(g) is supposed to react with nitrogen and to condense on the surface of carbon particles as O'-sialon. The second stage involves β -sialon crystallisation as a result of the reactions according to nitrogen flow has been observed.

In chapter 4.3 production of β -sialon ceramics is described and comparison of them to kaolin derived sialon ceramics is presented. It has been found that nanosized oxides derived β -sialon featured sponge-like extremely porous microstructure and was able to be ground to the submicron grain sizes in a quite short time. Consequently such a powder allowed for densification without pressure and sintering additives. Mechanical properties of the resulted ceramics were high.

In chapter 4.4 stability of the resulted ceramics after soaking at 1450° C in various gaseous environments has been tested. Laboratory air, pure nitrogen and technical nitrogen in the open and closed furnaces with different carbon activity have been applied as gaseous environment. It has been proved that corrosion of the material depended upon the partial pressure of oxygen. High oxygen partial pressure led to formation of the passive oxide scale and its protective properties were influenced by β -sialon contaminants and sintering additives. In contrary, nitrogen environment resulted in SiO evaporation and active oxidation. As a result mass losses, increase of oxygen content and changes of the phase composition and β -sialon solid solution have been observed.

Finally, the last chapter contains summary and conclusions. References are placed at the end of the work.

