

УДК 666.3:546.281'171].004.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И АНАЛИЗ СВОЙСТВ СПЕЧЕННЫХ И ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Изучены методы синтеза нитрида кремния и характеристика исходных порошков. Описаны основные методы получения материалов на основе нитрида кремния. Получены плотные материалы на основе нитрида кремния методами жидкофазного спекания и горячего прессования. В качестве спекающей добавки использовали 3–10 и 5–20 мас. % алюмоиттриевого граната (соответственно для горячепрессованных и спеченных материалов). Изучены механические свойства (модуль упругости, прочность при изгибе, трещиностойкость, твердость по Виккерсу) спеченных и горячепрессованных материалов. Максимальные показатели свойств получены на спеченных материалах, включающих 15 мас. % оксидов, и горячепрессованных материалах, включающих 10 мас. % оксидов.

Ключевые слова: нитрид кремния, жидкофазное спекание, горячее прессование, алюмоиттриевый гранат (YAG), сиалон, механические свойства.

Керамические материалы на основе нитрида кремния применяются в огнеупорной промышленности, машиностроении, черной и цветной металлургии, а также в радиоэлектронике и в других областях [1]. Изделия из Si_3N_4 характеризуются высокой прочностью, твердостью и термостойкостью, низкой плотностью, хорошей окислительной стойкостью, инертностью во многих агрессивных средах, а также возможностью работы при температурах до 1400 °C [2, 3].

Получить плотные материалы можно спеканием или горячим прессованием при использовании оксидных добавок, которые в процессе термообработки образуют жидкую фазу. Ускорить уплотнение материалов можно также уменьшением размеров исходных частиц, используя субмикронные [4] и ультрадисперсные частицы [5, 6]. В качестве спекающих добавок можно использовать оксиды: Li_2O , BeO , MgO , CaO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , ZrO_2 и Yb_2O_3 [7], а также двойные оксидные смеси в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [8–10], $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ [11], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [12], $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ [13–15], CaO--TiO_2 [16], $\text{MgO--Y}_2\text{O}_3$ [17], $\text{MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [11] и другие, вводимые в виде эвтектических смесей.

Цель настоящей работы — анализ технологических особенностей получения материалов на основе нитрида кремния методом высокотемпе-

ратурного спекания в вакуумной печи и горячего прессования, а также изучение их механических характеристик. Работа включает комплексную оценку критериев качества, предъявляемых к исходному порошку, анализ методов получения плотных нитридкремниевых материалов, а также подробное изучение структуры, фазового состава и свойств Si_3N_4 -материалов в сравнении со свойствами реакционно-спеченных, жидкофазно-спеченных и горячепрессованных материалов на основе SiC и B_4C .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошки фирмы «Плазмотерм»: смесь порошков Si_3N_4 , отношение фаз $\alpha:\beta = 1:2$, содержание кислорода 0,7–1,0 мас. % ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ марки А, $S_{\text{уд}} = 8 \text{ м}^2/\text{г}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ марки Т20, $S_{\text{уд}} = 3\div 5 \text{ м}^2/\text{г}$); Al_2O_3 (чистота > 99,5 %, $S_{\text{уд}} = 7\div 10 \text{ м}^2/\text{г}$) и Y_2O_3 (чистота > 99,99 %, $S_{\text{уд}} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$). Оксиды смешивали в соотношении, позволяющем образовывать в процессе спекания алюмоиттриевый гранат (YAG). Составы материалов и их теоретическая плотность приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходное соотношение компонентов керамических материалов

Количество Si_3N_4 , мас. %	Количество оксида, мас. %		Теоретическая плотность, г/см ³
	Y_2O_3	Al_2O_3	
97	1,70	1,30	3,24
95	2,85	2,15	3,26
93	4,00	3,00	3,28
90	5,70	4,30	3,30
85	8,55	6,45	3,34
80	11,40	8,60	3,38



С. Н. Перевислов

E-mail: perevislov@mail.ru

Исходные порошки в необходимом соотношении (см. табл. 1) смешивали в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта. Часть порошка пластифицировали 2 % -ным раствором органического связующего. Полученную смесь сушили при 110 °С в течение 2 ч в вакууме, порошок гранулировали протиранием через сито с размером ячеек 100 мкм. Методом полусухого формования при давлении 100 МПа получали образцы размерами 5×5×50 мм, которые сушили при 110 °С в течение 5 ч в вакууме, а затем спекали в вакуумной печи сопротивления ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 при 1780 °С в течение 1 ч в атмосфере азота.

Оставшийся порошок ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) с разным количеством оксидной добавки (3–10 мас. %) спекали в установке горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology, Inc.) при 1750 °С в атмосфере азота в течение 15 мин при давлении 30 МПа. Полученные таблетки (диаметром 30 и высотой 6 мм) шлифовали и разрезали на образцы размерами 5×5×25 мм для определения механических характеристик.

Рентгенофазовый анализ (РФА) спеченных образцов проводили с отшлифованной поверхности на дифрактометре Smartlab 3 (Rigaku) при Cu K_α -излучении с Ni-фильтром. Микроструктуру спеченных и горячепрессованных материалов исследовали на микроскопе Vega 3 SBH (Tescan). Перед исследованием микроструктуры поверхность образцов покрывали слоем углерода толщиной 30 нм. Предел прочности при трехточечном изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ определяли на разрывной машине AGS-X-300kN (Shimadzu), модуль упругости $E_{\text{упр}}$ — резонансным методом на установке ЗВУК-130, твердость по Виккерсу HV — методом индентирования на микротвердометре ПМТ-3М при нагрузке до 0,5 кг, критический коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) K_{Ic} рассчитывали по длинам a трещин, исходящих из угла отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке P по формуле $K_{\text{Ic}} = 0,073 \cdot P \cdot a^{1/2} / a^2$.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НИТРИДА КРЕМНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ

Существуют следующие методы получения порошков нитрида кремния:

- синтез путем азотирования порошка кремния; восстановление оксида кремния углеродом с одновременным азотированием или в результате газофазной реакции галоидных соединений кремния с аммиаком;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС);
- плазмохимический синтез (ПХС) — взаимодействие порошка кремния с ионизированным азотом или газофазная реакция галоидных соединений кремния с аммиаком в потоке плазмы.

Степень чистоты порошка, полученного азотированием кремния, определяется отсутствием примесей в исходном кремнии (Fe, Al, Ca, Mg, Mn и др.) и азоте (O_2), полнотой прохождения реакции (отсутствием свободного Si, SiO_2 или C в случае восстановления кремнезема), малым загрязнением примесями из печной среды (SiC и C), а также примесями за счет абразивного износа помольного оборудования (Fe и WC). Химическая очистка уменьшает количество последних примесей, но не удаляет их полностью [18].

Наиболее чистый нитрид кремния можно получить при использовании газофазной реакции между галоидными соединениями кремния и моносulfидом кремния или аммиаком в кварцевых реакторах [18]. Однако этот продукт также загрязнен кислородом (< 3 мас. %) и хлоридами (< 1 мас. %); последние легко разлагаются в процессе синтеза порошка или при его прокаливании, а кислород является неудаляемой примесью.

Для увеличения производительности получения наноразмерных порошков, отличающихся повышенной активностью при спекании, развигаются такие методы, как СВС [19] и ПХС [20]. Нитрид кремния, полученный СВС-методом, в отличие от синтезированного в печи Si_3N_4 содержит наименьшее количество кислорода и других примесей. Присутствие свободного кремния связано с его слабым азотированием. Применение полупроводникового кремния в качестве исходного порошка снижает количество примеси кислорода. Размер частиц СВС-порошка Si_3N_4 $d_{0,5}$ составляет 1,2 мкм, а синтезированного в печи порошка Si_3N_4 0,6 мм.

Порошки, полученные методом ПХС, характеризуются высокой дисперсностью, дефектностью частиц и повышенным содержанием свободного кремния и кислорода [20]. Взаимодействие кислорода с кремнием в процессе ПХС происходит активно даже при использовании азота и аммиака особой чистоты, образуя на поверхности частиц Si_3N_4 тонкие пленки SiO_2 .

Нитрид кремния, полученный непосредственно азотированием кремния, представляет собой чистый порошок (уровень примесей не превышает 1,4 мас. %). Наиболее низкое содержание Al, Ca, Mg, Ti, B и Mo в порошках Si_3N_4 , полученных газофазным синтезом из хлоридов, но количество кислорода в них значительно.

Применение исходного кремния полупроводниковой чистоты малоэффективно из-за внесения примесей при его измельчении. Однако при получении Si_3N_4 СВС-методом использование такого кремния позволило снизить содержание кислорода до минимального количества (< 0,5 мас. %).

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Для получения плотных поликристаллических материалов на основе Si_3N_4 используют процессы, при которых массоперенос активизируется прохождением химических реакций с участием газовой или жидкой фазы; применяют спекающие добавки, образующие твердые растворы в нитриде кремния и др.

Известны следующие методы получения материалов на основе Si_3N_4 : реакционное спекание (азотирование кремния); жидкофазное спекание с использованием оксидных добавок; горячее и горячее изостатическое прессование; искровое плазменное спекание с теми же спекающими добавками; газофазное пиролитическое осаждение тонких слоев; спекание при высоких давлениях. Последние пять методов позволяют получать беспористые поликристаллические материалы с высокими механическими и теплофизическими характеристиками. Однако при пиролитическом осаждении образуются лишь тонкие слои, а метод получения материалов при высоком давлении реализуется в очень малых объемах, что существенно ограничивает возможности этих двух методов.

Эффект уплотнения нитрида кремния впервые обнаружен в процессе спекания материалов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$ [21]. В спеченном материале образуются следующие кристаллические фазы: Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, MgSiN_2 , MgO , Mg_2SiO_4 . Механизм уплотнения материалов на основе нитрида кремния подробно рассмотрен в публикации [22]. При уплотнении происходят растворение малых частиц α - и β - Si_3N_4 в силикатном расплаве и перекристаллизация их в виде β - Si_3N_4 из расплава [22]. Существенную роль играет также образование твердого раствора MgO в

Si_3N_4 и MgSiN_2 [21]. Исследование механизма уплотнения нитрида кремния с добавкой оксида алюминия показало, что в результате их взаимодействия образуется твердый раствор Si_3N_4 в Al_2O_3 . Материалы в системе Si--Al--O--N называют сиалонами. Разные фазы (аморфные и кристаллические) в этой системе можно получать замещением азота кислородом, а кремния алюминием. Атомы других металлов (Mg , Li , Be , Ca , Y , Mn) также могут замещать кремний в решетке Si_3N_4 . Термин «сиалон» применим также к материалам в системе Si--Me--O--N , где Me — Mg , Li , Be , Ca , Y , Mn [22].

Исследование изотермического разреза псевдочетверной системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--AlN--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при 1760–1780 °C показало, что наряду с фазами, имеющимися в псевдобинарных системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, образуются и четырехкомпонентные фазы [23]. Наиболее широкой областью гомогенности обладает β' -фаза (β' -сиалон), состав которой описывается формулой $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, где x колеблется в пределах от 0 до 4,2. Следовательно, состав фазы может меняться от Si_3N_4 до $\text{Si}_{1,8}\text{Al}_{4,2}\text{O}_{4,2}\text{N}_{3,8}$. Эта фаза представляет собой твердый раствор алюминия и кислорода в решетке β - Si_3N_4 , причем параметры решетки β' -твердого раствора увеличиваются с возрастанием x [23]. В данной системе обнаружена также фаза χ_1 , стехиометрический состав которой отвечает формуле $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{11}\text{N}_2$ [23]; β' -сиалон образуется также и в псевдотройной системе $\text{AlN--Al}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ [24] и в пятикомпонентных системах типа Si--Al--O--N--Me , где Me — Li , Be , Mg , Ca , Y [23, 24]. Области гомогенности β' -сиалона в некоторых пятикомпонентных системах показаны на рис. 1. Взаимодействие β' -сиалона с указанными элементами приводит к образованию вюрцитоподобных структур

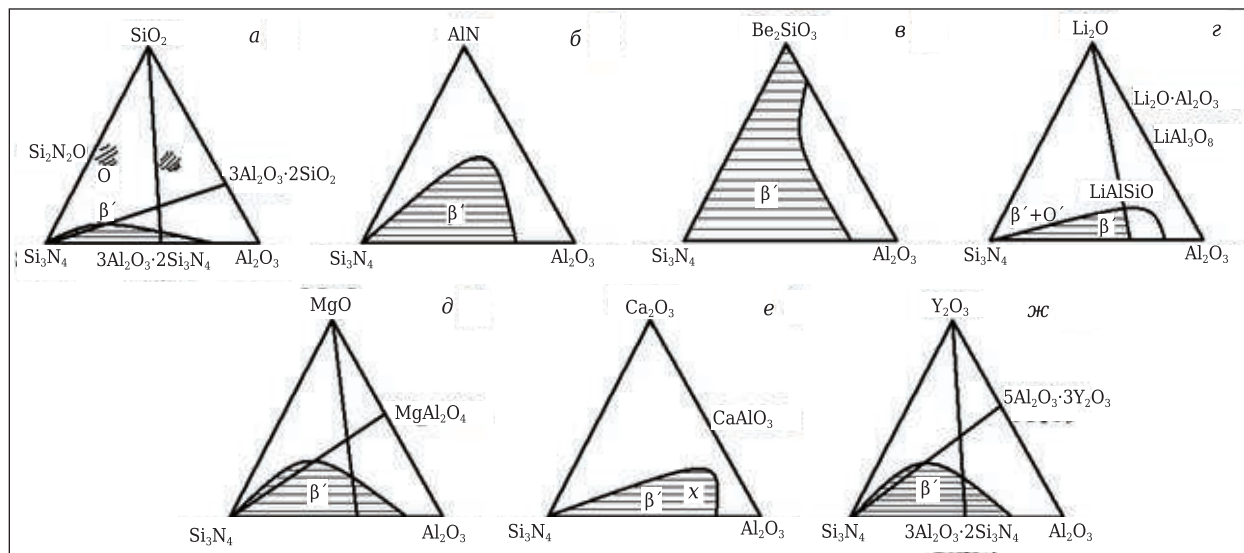


Рис. 1. Изотермические разрезы псевдотройных систем [24] при 1700 (а), 1700 (б), 1700 (в), 1600 (г), 1700 (д), 1730 (е) и 1800 °C (жс)

(O-фаза), азотсодержащих шпинелей (S-фаза), а в системе, содержащей иттрий, — соединений со структурой апатита (H-фаза) и твердого раствора Y_2O_3 в Si_3N_4 (Y-фаза). В пятикомпонентных системах обнаружено также существование α' -сиалонов, имеющих состав $M_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$, где $x \leq 2$; α' -структуры образуются из $\alpha-Si_{12}N_{16}$ при частичной замене атомов Si на Al. Дисбаланс валентности компенсируется введением катионов-модификаторов Li, Ca и Y, которые занимают промежутки в решетке (Si, Al)-N. Кислород в решетке также может замещаться азотом. Относительное увеличение параметров элементарной решетки для $\alpha \rightarrow \alpha'$ -перехода соответствующих составов намного больше, чем для $\beta \rightarrow \beta'$ -перехода. Переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ для Si_3N_4 и $\alpha' \rightleftharpoons \beta'$ для сиалона наблюдается только при наличии жидкой или газообразной фаз [23].

В сиалоновых системах обнаружен новый вид полиморфизма, когда параметры решетки определяются отклонением состава, а не периодичностью дефектов. Впервые такие полиморфы идентифицировали вблизи угла Al-N системы Si-Al-O-N [24]. Затем аналогичные структуры найдены в системах Mg-Si-O-N, Be-Si-O-N и Li-Si-O-N [22].

При горячем прессовании Si_3N_4 с добавкой оксида алюминия образуются твердые растворы Al_2O_3 в Si_3N_4 (β_1 - и X_1 -фазы), причем последняя располагается в виде связки между зернами Si_3N_4 и β' -фазой. Рост зерен β' -фазы происходит в результате перекристаллизации Si_3N_4 через расплав, отвечающий по составу X_1 -фазе, который образуется выше 1700 °C [25].

Исследован [26] процесс уплотнения материалов в системе $Si_3N_4-Al_2O_3$ и показано, что добавка Al_2O_3 активизирует спекание. Размеры зерна β' -твердого раствора возрастают с увеличением содержания Al и O в сиалоне. Действие других спекающих добавок (ZrO_2 , Y_2O_3 , Li_2O , BeO) также связано с образованием силикатного расплава и перекристаллизацией зерен Si_3N_4 с образованием сложных оксинитридных фаз Si-O-N-Me, имеющих достаточно широкие области гомогенности [27]. Кристаллическая структура сиалона аналогична структуре Si_3N_4 , в ней кислород частично замещает азот, а алюминий замещает кремний [28].

Таким образом, при спекании и горячем прессовании нитрида кремния с оксидными добавками образуются плотные многофазные материалы, структура которых определяется следующими факторами: фазовым составом и дисперсностью Si_3N_4 ; видом и составом спекающей добавки; температурой спекания или горячего прессования и продолжительностью высокотемпературной выдержки. Технологические параметры спекания или горячего прессования оптимизируются, исходя из полу-

чения максимального уплотнения материала и недопущения диссоциации нитрида кремния. Изменение этих параметров позволяет управлять физическими свойствами спеченных и горячепрессованных материалов, а также их механическими и эксплуатационными характеристиками.

МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЕЧЕННЫХ НИТРИДКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Результаты РФА показали, что в спеченном материале присутствуют следующие фазы: $\alpha-Si_3N_4$, $\beta-Si_3N_4$, YAG ($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$), SiAlON, оксинитрид $\beta-Si_2N_2O$ и фаза $Y_4Si_2O_{12}$ (рис. 2), содержание которой увеличивается с повышением количества исходных оксидных порошков. Непрореагировавших индивидуальных оксидов Y_2O_3 и Al_2O_3 не обнаружено. Образование оксинитрида кремния происходит при повышенной температуре (> 1610 °C) в результате взаимодействия Si_3N_4 с SiO_2 , находящимся на поверхности частиц нитрида кремния, и с оксидными спекающими добавками. Кроме того, в материале присутствует небольшое количество $\alpha-Si_3N_4$, что характерно для нитридкремниевых материалов с малым количеством оксидных добавок. Это подтверждает предположение о влиянии количества жидкой фазы на $\alpha \rightarrow \beta$ -переход [22]. При увеличении количества оксидов фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ -переход проходит полностью. Кроме того, с возрастанием количества оксидной добавки увеличивается содержание фазы SiAlON, соответствующей составу $Si_3Al_3O_3N_5$.

При спекании образующаяся жидкая фаза заполняет контактные участки и пространства между зернами Si_3N_4 , причем при увеличении количества оксидов объемное содержание пор уменьшается. На фрактограмме Si_3N_4 -материала (рис. 3) четко видны вытянутые зерна Si_3N_4 , сформированные в результате фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода.

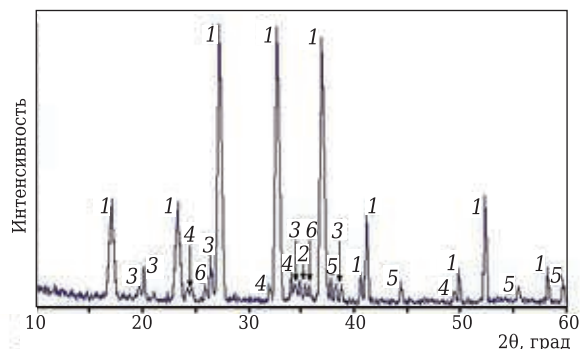


Рис. 2. Рентгенограмма спеченного материала $Si_3N_4 + 5$ мас. % $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$: 1 — $\beta-Si_3N_4$; 2 — $\alpha-Si_3N_4$; 3 — $\beta-Si_2N_2O$; 4 — $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$; 5 — $Y_4Si_2O_{12}$; 6 — $Si_3Al_3O_3N_5$

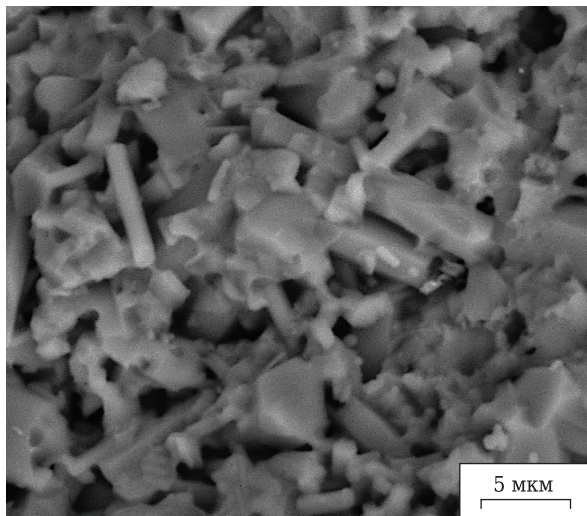


Рис. 3. Фрактограмма жидкофазно-спеченного Si_3N_4 с добавкой 10 мас. % YAG

Механические свойства материалов на основе нитрида кремния

Исследование механических и термических свойств твердого раствора $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ [29] показало, что у него такие показатели, как модуль упругости, твердость, прочность при изгибе, трещиностойкость и теплопроводность, значительно ниже, чем у Si_3N_4 -материалов, т. е. с небольшим содержанием добавок Al_2O_3 и MgO .

В публикации [28] показано, что присутствие X_1 -фазы не влияет на термические свойства сиалонов, но снижает их твердость, трещиностойкость и энергию разрушения поверхности. Учитывая ухудшение механических характеристик сиалонов при увеличении содержания оксида алюминия, в состав Si_3N_4 -материалов желательно вводить небольшое количество спекающих добавок.

Анализ влияния фазового состава исходного порошка на механические свойства спеченного и горячепрессованного материалов показывает, что прочность, трещиностойкость и модуль упругости материалов увеличиваются пропорционально доле $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, переходящей при спекании или горячем прессовании в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ при 20 и 1400 °C и трещиностойкость K_{1c} материалов, полученных из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, приблизительно в 2 раза выше, чем у материалов из $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Для получения качественных изделий необходимо использовать порошок Si_3N_4 с содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \geq 90\%$ [30].

Важнейшей характеристикой конструкционного и инструментального материала является твердость. Микротвердость Si_3N_4 превышает 32 ГПа. Для монокристаллов эта величина мало зависит от их ориентации. По данным [31], для граней {110}, {230} и {222} твердость по Виккер-

су HV составила 38 ГПа, а для грани {001} 31 ГПа. Отмечено [31], что в поликристаллическом материале, полученном методом газофазного осаждения, с уменьшением размера кристаллитов твердость возрастает и достигает максимального значения 46–50 ГПа при размере кристаллитов около 1 мкм.

Горячепрессованные нитридкремниевые материалы

При горячем прессовании нитрида кремния с активирующими оксидными добавками происходят следующие процессы: образование легкоплавких силикатов и стекол; перераспределение частиц Si_3N_4 в присутствии жидкой силикатной фазы; растворение α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в силикатном расплаве; перекристаллизация Si_3N_4 и ее осаждение на крупных частицах первичного нитрида кремния в виде $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; образование оксинитридных фаз (сиалонов); уплотнение за счет внешнего давления.

Материалы на основе Si_3N_4 с добавкой ZrO_2 характеризуются высокой термостойкостью [32]; $\sigma_{\text{изг}}$ композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ при 20 °C составляет 800–850 МПа, а при 1200 °C 400–450 МПа. На основе композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ [32] получают электроизоляционные огнеупорные материалы, обладающие высоким уровнем механических, диэлектрических и термомеханических свойств, а также низким значением ТКЛР.

В многофазных материалах, содержащих сиалоновые фазы, микротвердость ниже, чем у чистого Si_3N_4 . Свойства горячепрессованных материалов, содержащих разные спекающие добавки, приведены в табл. 2 [25].

Близкие значения твердости получены авторами публикации [33], которые изучали совместное влияние Y_2O_3 и Al_2O_3 на механические свойства горячепрессованного материала. Максимальной твердостью обладали материалы с добавкой 5 и 10 мас. % Al_2O_3 . Для этих составов характерно присутствие $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и β -сиалона при минимальном содержании менее прочной и твердой стеклофазы, разупрочняющейся при высокой температуре.

Таблица 2. Свойства горячепрессованных нитридкремниевых материалов

Спекающая добавка	Количество оксида, мас. %	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Микротвердость, ГПа
MgO	5	3,20	0	22,6
SrO	5	3,01	2,3	8,0
Y ₂ O ₃	5	3,09	6,3	16,5
Y ₂ O ₃	10	3,38	0,7	22,5
CeO ₂	5	3,05	6,0	12,3
Al ₂ O ₃	5	3,26	0	23,8
ZrO ₂	5	3,20	3,6	22,0
V ₂ O ₅	15	3,23	5,6	16,5

Спеченные нитридкремниевые материалы

Оксиды, выступающие в качестве спекающих добавок, взаимодействуя с SiO_2 , присутствующим в виде тонкой пленки на поверхности частиц Si_3N_4 , образуют при спекании легкоплавкие силикатные фазы, через которые диффундирует азот, что приводит к перекристаллизации Si_3N_4 . Например, при введении MgO он взаимодействует с нитридом кремния с образованием SiO_2 , Si_2ON_2 , форстерита, энстатита и стекла переменного состава, которые распределяются по границам зерен нитрида кремния, препятствуя их рекристаллизации. Наряду с формированием силикатных фаз происходит растворение MgO в решетке Si_3N_4 , а также кристаллизация нитрида, соответствующего составу MgSiN_2 .

Введение комплексной добавки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить прочную нитридкремниевую керамику [34]. При добавлении к Si_3N_4 значительного количества Y_2O_3 (до 15–18 мас. %) получены материалы с чрезвычайно высокими прочностью ($\sigma_{\text{изг}} = 800\div 850$ МПа) и трещиностойкостью ($K_{\text{Ic}} = 13$ МПа·м^{1/2}). Высокие механические характеристики материалов связаны с образованием тугоплавкого оксинитрида Y–Si (температура плавления 1850 °C) и формированием структуры, характеризующейся присутствием вытянутых зерен длиной 7–10 мкм.

Основные факторы, влияющие на спекание нитридкремниевой керамики, можно классифицировать следующим образом:

- дисперсность исходных порошков. Способствует возрастанию активности порошков при спекании. Однако наноразмерные (< 100 нм) порошки Si_3N_4 содержат большое количество кислорода, который при спекании повышает потерю массы Si_3N_4 , а также приводит к увеличению содержания легкоплавкой стеклофазы. Существует оптимальный диапазон дисперсности порошков Si_3N_4 в пределах 0,5–1,0 мкм, обеспечивающий, с одной стороны, эффективное уплотнение при спекании, с другой — не приводящий к чрезмерному возрастанию содержания легкоплавких силикатных фаз;
- фазовый состав исходных порошков. Доказана положительная роль фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода Si_3N_4 , что способствует улучшению механических характеристик материала;
- примеси. В техническом кремнии наряду с кислородом присутствует ряд металлических примесей (Al, Mg и др.), которые оказывают катализирующее влияние на процесс синтеза Si_3N_4 при азотировании и, следовательно, способствуют процессу спекания. Эти примеси образуют легкоплавкие силикаты, силициды и эвтектики, снижающие жаропрочность Si_3N_4 -керамики. Поэтому в зависимости от области применения и способа получения материала необходимо предъявлять определенные требования к чистоте исходного сырья;

– добавки. В условиях жидкофазного спекания с учетом дисперсности исходных компонентов необходимо минимизировать количество спекающих добавок (содержание оксидов не должно превышать 20 мас. %);

– режим спекания (температура, время, давление). Необходимо учитывать, что максимальная температура спекания определяется началом диссоциации Si_3N_4 .

Введение малого количества оксидов (3 мас. %) не обеспечивает получения плотных нитридкремниевых материалов. Пористость P материала не должна превышать 3,0 %; это условие выполняется при равномерном распределении оксидов между частицами Si_3N_4 . Высокая плотность ρ спеченных материалов определяет их упругие ($E_{\text{упр}}$) и механические характеристики ($\sigma_{\text{изг}}$, K_{Ic}), что видно из табл. 3.

На $E_{\text{упр}}$ нитридкремниевых материалов влияют дефекты структуры (поры, микротрещины и др.), а также количество спекающих добавок (оксидов, имеющих более низкие значения $E_{\text{упр}}$). С увеличением количества оксидной добавки P материалов снижается, а значения $E_{\text{упр}}$ увеличиваются, достигая 430 ГПа для горячепрессованного материала и 350 ГПа для спеченного (рис. 4). Зависимость $\sigma_{\text{изг}}$ от содержания оксидов носит экстремальный характер с максимумом у состава с оптимальным количеством спекающей добавки (см. рис. 4).

Трещины в материале распространяются по интеркристаллитному механизму, огибая зерна нитрида кремния. При увеличении количества удлинённых зерен в материале путь трещины возрастает, повышая его K_{Ic} (рис. 5). Твердость Si_3N_4 -материала зависит от твердости входящих в него фаз, поэтому при увеличении количества оксидной добавки, приводящей к образованию силалона, оксинитрида и других фаз, твердость керамики уменьшается (см. рис. 5).

Сравнивая свойства материалов на основе карбида кремния [36–38], карбида бора [39–43] и нитрида кремния, полученных разными методами (реакционным, жидкофазным спеканием

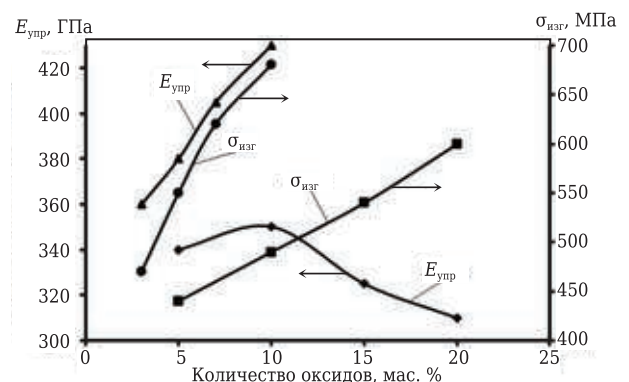


Рис. 4. Зависимости $E_{\text{упр}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ спеченных (♦, ■) и горячепрессованных (▲, ●) нитридкремниевых материалов состава $\text{Si}_3\text{N}_4 + 10$ мас. % YAG от количества оксидов

Таблица 3. Физико-механические свойства керамических материалов

Материал	ρ , г/см ³	P , %	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	HV , ГПа
Реакционно-спеченный Si ₃ N ₄ [35]	2,85	10,0	230	280	3,0	14,0
Жидкофазно-спеченный Si ₃ N ₄ с 10 мас. % YAG	3,15	4,0	350	490	5,8	17,0
Горячепрессованный Si ₃ N ₄ с 10 мас. % YAG	3,18	3,0	430	680	7,0	14,0
Реакционно-спеченный SiC [36]	3,10	0,5	350	400	3,8	21,0
Жидкофазно-спеченный SiC с 10 мас. % YAG [37]	3,20	2,5	380	500	4,0	21,0
Горячепрессованный SiC с 5 мас. % YAG [38]	3,25	1,0	450	550	5,5	22,0
Реакционно-спеченный B ₄ C [39-42]	2,65	1,5	400	350	3,0	34,0
Горячепрессованный B ₄ C [43]	2,52	1,0	380	420	3,5	41,0

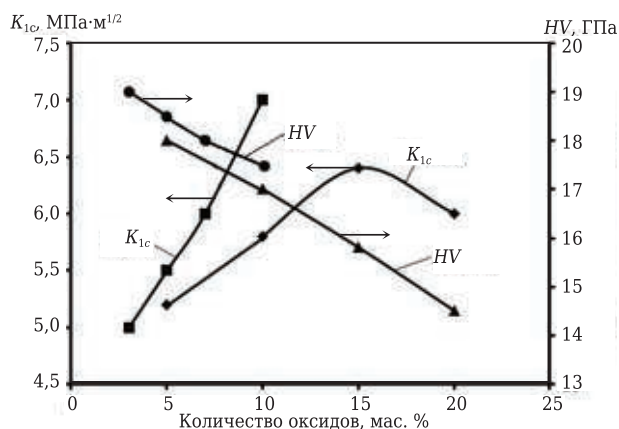


Рис. 5. Зависимости K_{Ic} и HV спеченных (◆, ▲) и горячепрессованных (■, ●) нитридокремниевых материалов от количества оксидов

и горячим прессованием, см. табл. 3), можно отметить высокие прочность и трещиностойкость нитридокремниевых материалов при достаточно низкой плотности ρ , что определяет широкий спектр их применения.

Области применения нитридокремниевой керамики

Керамика на основе нитрида кремния благодаря своим уникальным физико-химическим и механическим свойствам является перспективной для создания элементов газотурбинных двигателей, авиакосмической техники и автотранспорта (сопловые и рабочие лопатки, диски турбины, надроторные уплотнения, камеры сгорания, толкатели клапанов и т. п.) [1]. Кроме того, основными областями применения нитридокремниевых материалов являются:

- атомная, химическая, металлургическая отрасли промышленности (тигли, хлороводы при производстве хлористого алюминия, термпарные чехлы, литники, трубы в процессе производства металлов, футеровочные плиты для изоляции печей) [23];
- сварочное производство (сварочные сопла, диффузоры, электроизоляторы, термисторы) [23, 29];

- ювелирная промышленность (тигли для плавки серебра, золота);
- стекольная промышленность (пресс-формы для производства термостойкой стеклянной посуды) [29];
- химическая промышленность (клапаны, уплотнительные кольца, прокладки для насосов, работающих в агрессивных средах) [44];
- машиностроение (износостойкие элементы оборудования текстильной промышленности, износостойкие элементы подшипников, пластинные режущих инструментов, мелющие тела и др.) [45, 46].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены плотные материалы на основе нитрида кремния методом жидкофазного спекания при 1780 °С в течение 1 ч в атмосфере азота (относительная плотность материалов достигает 97,8 % от теоретической) и горячего прессования при 1750 °С в течение 15 мин при давлении 30 МПа в атмосфере азота (относительная плотность материалов достигает 98,9 % от теоретической). В качестве спекающей добавки использованы оксиды в системе Y₂O₃-Al₂O₃ в соотношении, при котором на стадии спекания образуется алюмоиттриевый гранат в количестве 3–10 мас. % для горячепрессованных материалов и 5–20 мас. % для жидкофазно-спеченных.

После спекания в материале зафиксированы основные фазы: β -Si₃N₄, YAG (3Y₂O₃·5Al₂O₃), SiAlON (Si₃Al₃O₃N₅) и β -Si₂N₂O, а также небольшое количество Y₄Si₂O₁₂, содержание которого увеличивается с повышением количества исходных оксидных порошков. Для составов с малым исходным количеством оксидов в спеченном материале наблюдается дополнительная фаза α -Si₃N₄, что подтверждает предположение о влиянии количества жидкой фазы на $\alpha \rightarrow \beta$ -переход Si₃N₄.

Микроструктура характеризуется присутствием вытянутых зерен β -Si₃N₄, сформированных в результате фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Такая структура определяет высокий уровень механических свойств материалов.

Максимальные характеристики спеченного Si_3N_4 -материала при введении в его состав 15 мас. % оксидов: $E_{\text{упр}} = (330 \pm 10)$ ГПа, $\sigma_{\text{изг}} = (545 \pm 15)$ МПа, $K_{1c} = (6,3 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2}, $HV (15,8 \pm 0,2)$ ГПа, горячепрессованного материала при введении в его состав 10 мас. % оксидов: $E_{\text{упр}} = (430 \pm 10)$ ГПа, $\sigma_{\text{изг}} = (680 \pm 10)$ МПа, $K_{1c} = (7,1 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2}, $HV (17,5 \pm 0,2)$ ГПа.

Библиографический список

1. **Briggs, J.** Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs. — Worcester : Enceram, Menith Wood, 2011. — 311 p.
2. **Hierra, E. J.** Silicon nitride: synthesis, properties and applications / E. J. Hierra, J. A. Salazar. — Nova Science Publishers, Incorporated, 2012. — 176 p.
3. **Hoffmann, M. J.** Tailoring of mechanical properties of Si_3N_4 ceramics / M. J. Hoffmann, G. Petzow // Springer Science & Business Media. — 2012. — Vol. 276. — P. 450. DOI: 10.1007/978-94-011-0992-5.
4. **Perevislov, S. N.** Microstructure and mechanical properties of SiC materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent / S. N. Perevislov, I. B. Panteleev, A. P. Shevchik, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 577–582. DOI: 10.1007/s11148-018-0148-x.
5. **Перевислов, С. Н.** Микроструктура и механические свойства LPSSiC-материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, А. П. Шевчик, М. В. Томкович // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 42–47. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-10-42-47.
6. **Perevislov, S. N.** Properties of SiC and Si_3N_4 based composite ceramic with nanosize component / S. N. Perevislov, D. D. Nesmelov // Glass and Ceramics. — 2016. — Vol. 73, № 7/8. — P. 249–252. DOI: 10.1007/s10717-016-9867-y.
7. **Perevislov, S. N.** Sintering and physico-mechanical properties of materials based on silicon nitride nanoscale powders / S. N. Perevislov, O. A. Lukyanova, A. S. Lysenkov [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2020. — Vol. 848. — P. 012068. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012068.
8. **Слепцов, В. М.** Особенности микроструктуры и прочность нитрида кремния с добавками редкоземельных оксидов / В. М. Слепцов, О. Д. Щербина, В. А. Стужняк [и др.] // Порошковая металлургия. — 1978. — № 11. — С. 55–59.
9. **Frolova, M. G.** Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / M. G. Frolova, A. V. Leonov, Y. F. Kargin [et al.] // Inorg. Mater. : Appl. Res. — 2018. — Vol. 9, № 4. — P. 675–678. DOI: 10.1134/S2075113318040123.
10. **Lukianova, O. A.** Electrical resistivity of silicon nitride produced by various methods / O. A. Lukianova, A. N. Khmara, S. N. Perevislov [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 7. — P. 9497–9501. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.198.
11. **Perevislov, S. N.** Thermal conductivity of the materials based on silicon carbide and silicon nitride / S. N. Perevislov, M. A. Markov, Y. A. Kuznetsov [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). — 2020. — Vol. 2020, № 13. — P. 1477–1484. DOI: 10.1134/S0036029520130297.

12. **Perevislov, S. N.** Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407. DOI: 10.1007/s10717-019-00094-6.
13. **Nesmelov, D. D.** Precipitation of the eutectic Al_2O_3 – $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ on the surface of SiC particles / D. D. Nesmelov, O. A. Kozhevnikov, S. S. Ordan'yan, S. N. Perevislov // Glass and Ceramics. — 2017. — Vol. 74, № 1/2. — P. 43–47. DOI: 10.1007/s10717-017-9925-0.
14. **Lysenkov, A. S.** Composite material $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ with calcium aluminate additive / A. S. Lysenkov, K. A. Kim, D. D. Titov [et al.] // J. Phys.: Conf. Series. IOP Publishing. — 2018. — Vol. 1134, № 1. — P. 012036. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012036.
15. **Kargin, Y. F.** Synthesis the composites Si_3N_4 –TiN by hot pressing / Y. F. Kargin, A. S. Lysenkov, K. A. Kim [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012083. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012083.
16. **Kim, K. A.** Rheological properties of Si_3N_4 and Si_3N_4 with sintering additive $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ powders / K. A. Kim, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2020. — Vol. 848. — P. 012032. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012032.
17. **Lysenkov, A. S.** Silicon nitride ceramics with light-melting sintering additive in CaO-TiO_2 system / A. S. Lysenkov, S. N. Ivicheva, D. D. Titov [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012080. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012080.
18. **Закоржевский, В. В.** Особенности синтеза композиций $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-(MgO, Y}_2\text{O}_3)$ в режиме горения / В. В. Закоржевский // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 10–14.
19. **Келина, И. Ю.** Особенности формирования структуры и свойства композиционной керамики в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ / И. Ю. Келина, Л. А. Плясункова, Н. И. Ершова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 7. — С. 7–10.
20. **Келина, И. Ю.** Критерии применимости различных порошков нитрида кремния в технологии горячего прессования для получения высокоплотных и прочных материалов / И. Ю. Келина, Л. А. Плясункова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 12. — С. 22–26.
21. **Викунин, В. В.** Производство изделий на основе Si_3N_4 и их применение в авиационно-космической промышленности / В. В. Викунин // Перспективные материалы. — 2006. — № 5. — С. 14–19.
22. **Engel, W.** Starting powder requirements for hot pressing of silicon nitride / W. Engel // Powd. Met. Intern. — 1978. — Vol. 10, № 3. — P. 124–127.
23. **Perevislov, S. N.** Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S. N. Perevislov // Glass and Ceramics. — 2013. — Vol. 70, № 7/8. — P. 265–268. DOI: 10.1007/s10717-013-9557-y.
24. **Андреевский, Р. А.** Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андреевский, И. И. Спивак. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с.
25. **Гнесин, Г. Г.** Бескислородные керамические материалы / Г. Г. Гнесин. — Киев : Техника, 1987. — 152 с.
26. **Гнесин, Г. Г.** Горячепрессованные материалы на основе нитрида кремния / Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова // Порошковая металлургия. — 1981. — № 4. — С. 32–45.

26. **Hoffmann, M. J.** Analysis of microstructural development and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics / *M. J. Hoffmann* // Tailoring of mechanical properties of Si_3N_4 ceramics. — 1994. — P. 59–72. DOI: 10.1007/978-94-011-0992-5_4.
27. **Bocanegra-Bernal, M. H.** Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures / *M. H. Bocanegra-Bernal, B. Matovic* // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2010. — Vol. 527, № 6. — P. 1314–1338. DOI: 10.1016/j.msea.2009.09.064.
28. **Mallik, A. K.** A comparative study of SiAlON ceramics / *A. K. Mallik, N. C. Acikbas, F. Kara* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2012. — Vol. 38, № 7. — P. 5757–5767. DOI: 10.1016/j.CERAMINT.2012.04.022.
29. **Hampshire, S.** Silicon nitride ceramics-review of structure, processing and properties / *S. Hampshire* // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* — 2007. — Vol. 24, № 1. — P. 43–50.
30. **Xu, X.** New strategies for preparing nanosized silicon nitride ceramics / *X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 4. — P. 934–937. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00187.x.
31. **Zerr, A.** Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride / *A. Zerr, M. Kempf, M. Schwarz* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 85, № 1. — P. 86–90. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2002.tb00044.x.
32. **Sayyadi-Shahraki, A.** Densification and mechanical properties of spark plasma sintered $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ nanocomposites / *A. Sayyadi-Shahraki, S. M. Rafiaei, S. Ghadami, K. A. Nekouee* // *J. Alloys Compds.* — 2019. — Vol. 776. — P. 798–806. DOI: 10.1016/j.JALLCOM.2018.10.243.
33. **Jiang, Q. G.** Influence of powder characteristics on hot-pressed Si_3N_4 ceramics / *Q. G. Jiang, W. M. Guo, W. Liu* [et al.] // *Sci. Sinter.* — 2017. — Vol. 49, № 1. — P. 81–89. DOI: 10.2298/SOS1701081J.
34. **Berthoth, K.** Silicon nitride ceramics for product and process innovations / *K. Berthoth* // *Adv. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 65. — P. 70–77. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.65.70.
35. **Perevislov, S. N.** Sintering behavior and properties of reaction-bonded silicon nitride / *S. N. Perevislov* // *Russ. J. Appl. Chem.* — 2021. — Vol. 94, № 2. — P. 143–151. DOI: 10.1134/S1070427221020038.
36. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / *D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov* // *Glass and Ceramics.* — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319. DOI: 10.1007/s10717-015-9677-7.
37. **Perevislov, S. N.** Reinforced composite materials based on silicon carbide and silicon nitride / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov* [et al.] // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* IOP Publishing. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012072. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012072.
38. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC-YAG materials / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, M. V. Tomkovich* // *Inorg. Mater.* — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 220–225. DOI: 10.1134/S0020168517020091.
39. **Perevislov, S. N.** High density boron carbide ceramics / *S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 32–36. DOI: 10.1007/s11148-018-0178-4.
- Перевислов, С. Н.** Высокоплотная керамика на основе карбида бора / *С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 1. — С. 33–37. DOI: 10.17073/1683-4518-2018-1-33-37.
40. **Perevislov, S. N.** Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials / *S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 179–183. DOI: 10.1007/s11148-018-0202-8.
- Перевислов, С. Н.** Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора / *С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 4. — С. 96–100. DOI: 10.17073/1683-4518-2018-4-96-100.
41. **Perevislov, S. N.** Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / *S. N. Perevislov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 168–173. DOI: 10.1007/s11148-019-00330-0.
- Перевислов, С. Н.** Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора / *С. Н. Перевислов* // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 3. — С. 49–54. DOI: 10.17073/1683-4518-2019-3-49-54.
42. **Perevislov, S. N.** Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov* [et al.] // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* IOP Publishing. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012074. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012074.
43. **Perevislov, S. N.** Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, S. V. Vikhman* // *Inorg. Mater.* — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380. DOI: 10.1134/S0020168517040148.
44. **Perevislov, S. N.** Chemical resistance of liquid-phase-sintered materials based on Si_3N_4 -BN / *S. N. Perevislov, V. S. Slabov, I. B. Panteleev* [et al.] // *Glass and Ceramics.* — 2020. — Vol. 76, № 11/12. — P. 451–456. DOI: 10.1007/s10717-020-00221-8.
45. **Шаталин, А. С.** Новые конструкционные материалы на основе керамики и композитов с керамической матрицей. Ч. 1. Конструкционные керамические материалы / *А. С. Шаталин, А. Г. Ромашин* // *Перспективные материалы.* — 2001. — № 4. — С. 5–16.
46. **Krstic, Z.** Silicon nitride: the engineering material of the future / *Z. Krstic, V. D. Krstic* // *J. Mater. Sci.* — 2012. — Vol. 47, № 2. — P. 535–552. DOI: 10.1007/s10853-011-5942-5. ■

Получено 17.05.21
© С. Н. Перевислов, 2022 г.