



ГНЦ РФ ОАО «ОНПП «Технология», г. Обнинск Калужской обл., Россия
ИСМАН РАН, г. Черноголовка, Россия

УДК 666.762.93:66.091

# КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НИТРИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВС

Представлены результаты исследований по разработке горячепрессованного высокотемпературного жаропрочного керамического материала на основе нитрида кремния в системе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO, определены физико-механические характеристики материала в широком температурном диапазоне.

Ключевые слова: композиционные порошковые материалы, керамические материалы, нитрид кремния, горячее прессование, микроструктура, фазовый состав, α- и β-фазы, физикомеханические характеристики, диэлектрические свойства.

#### ВВЕДЕНИЕ

Эначительный прогресс, достигнутый в повы-Эшении уровня высокотемпературных характеристик нитридкремниевой керамики, главным образом связан с использованием высококачественных ультрадисперсных композиционных порошков (УДКП) состава [Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MqO)], получаемых методом плазмохимического синтеза (ПХС), технология которых была разработана в 80-х годах прошлого столетия в ОАО «NEOMAT» (Латвия) по техническому заданию ОНПП «Технология». Особенностью УДКП является равномерное распределение активаторов спекания на молекулярном уровне и формирование уже на стадии синтеза межзеренной фазы в виде сложных тугоплавких высоковязких и высокопрочных оксинитридов кремния и высокотемпературных силикатов, определяющих рост удлиненных зерен и достижение высокой степени кристалличности матрицы и межзеренной фазы. На основе УДКП в ОНПП «Технология» с использованием метода горячего прессования были разработаны высокотемпературные керамические материалы ОТМ-906, ОТМ-914 и ОТМ-917 с прочностью 600-900 МПа и длительной работоспособностью в силовых узлах горячей зоны двигателей при 1300–1500 °C.

Для решения проблемы импортозамещения и снижения стоимости порошков проведены разработки отечественного сырья, обеспечивающие



высокотемпературные свойства керамики на уровне разработанных ранее керамических материалов из УДКП. Альтернативой плазмохимическому способу получения УДКП был выбран хорошо развитый в России метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), разработанный специалистами ИСМАН (г. Черноголовка).

В ОНПП «Технология» в середине 90-х годов прошлого столетия на основе порошков нитрида кремния с содержанием α-фазы более 95 % широкого гранулометрического состава, полученных по технологии СВС, был разработан керамический горячепрессованный материал ОТМ-922 в двух модификациях: ОТМ-922(1) с добавкой оксида иттрия и ОТМ-922(2) с добавкой оксида магния. По комплексу свойств они не уступают горячепрессованным материалам ОТМ-906 и ОТМ-917 на основе УДКП, однако при температурах 500-1000 °C для них характерно катастрофическое падение прочности (155 МПа при 1000 °С), обусловленное размягчением межзеренной фазы, представленной низкотемпературными силикатами. Открытая пористость материала ОТМ-922 0,3-1,8 %, основные поры 6-10 мкм, отдельные достигают размера 20-50 мкм. Микроструктура керамики разнородна по зерновому составу и состоит из зерен различной конфигурации и размеров (до 40 мкм), форма которых наследовалась от исходных порошков [1].

Более поздние исследования (2005-2007 гг.) показали, что применение микронных порошков нитрида кремния, полученных методом CBC, с добавками 3-5 мас. % MgO приводит к повышению однородности структуры в сторону уменьшения Обнинское научно-производственное предприяти

**І ЄХНОЛОГИЯ** Государственный научный центр РФ



размера крупных зерен (не более 2-8 мкм), что обусловило повышение микротвердости с 14600 до 17500 и 22760 МПа в зависимости от ориентации образцов (⊥ и || направлению приложения давления при горячем прессовании). Предел прочности при изгибе этой керамики увеличился при комнатной температуре до 600-750 МПа и до 560 МПа при 1000 °С [2].

#### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В период 2010-2013 гг. специалистами ИСМАН по техническому заданию ОНПП «Технология» разработана технология синтеза ультрадисперсных высокочистых композиционных порошков одностадийным методом СВС.

Композиционные порошки состава Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – 3-5 мас. % MgO синтезировали одностадийным методом CBC в промышленном реакторе CBC-30 с рабочим объемом 30 л (рис. 1) в условиях минимальных теплопотерь и без использования газифицирующихся добавок. Содержание  $\alpha$ -фазы в композициях достигало 90–97 %. Для снижения содержания примесного кислорода в композиционных порошках проводили предварительную классификацию исходного кремния и прокаливание порошков оксида магния.

Следует отметить, что, несмотря на относительно небольшой размер частиц (0,5–2 мкм) полученных композиций, порошки характеризовались невысокой удельной поверхностью (около 3,0 м<sup>2</sup>/г), что можно объяснить частичным спеканием продуктов синтеза в волне горения и недостаточным измельчением.

Экспериментальные исследования по измельчению продуктов синтеза в шаровых мельницах показали, что с увеличением продолжительности помола происходит существенный рост со-



Рис. 1. Внешний вид СВС-реактора

32

держания примеси железа и материала мелющих тел: измельчение в планетарной мельнице фирмы «Retsch» в стальных стаканах шарами из карбида вольфрама сопровождается увеличением содержания железа и свободного кремния. Требуемый положительный результат был достигнут при использовании струйной мельницы фирмы «Hosokawa Alpine 100AFG», принцип работы которой основан на самоизмельчении материала при взаимодействии встречных пылевых вихревых потоков сжатого воздуха. Процесс самоизмельчения исключает привнесение примесей материала мельницы в измельчаемый продукт, а наличие классификатора позволяет регулировать гранулометрический состав композиционных порошков.

Структура композиционных порошков после обработки в струйной мельнице представлена отдельными зернами равноосной формы размерами 0,5-2,0 мкм (рис. 2). Массовое распределение частиц (рис. 3) показывает, что 97 % из них имеют размер менее 6 мкм, около 30 % — менее 1 мкм. Средний диаметр частиц  $d_{50}$  составляет 1,5 мкм, удельная поверхность — 6,0 м<sup>2</sup>/г.

Как показали исследования, композиционные порошки на основе α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученные методом CBC, по химическому составу близки к УДКП (табл. 1). В то же время УДКП более рентгено-



Рис. 2. Морфология частиц композиционных порошков  $\alpha\text{-}Si_3N_4\text{-}MgO$ 

Таблица 1. Химический состав и физические свойства композиционных порошков

Паталалат.	Метод получения	
Показатели	CBC	ПХС
Содержание, мас. %:		
магния	2,0-3,0	1,1–2,5
кремния свободного, не более	0,2	0,4–2,0
алюминия, не более	0,2	0,1
железа, не более	0,1	0,1
кислорода примесного, не более	2,0	2,0-4,5
альфа-фазы, не менее	90	20-30
Удельная поверхность, м²/г	6-12	25–37
Средний размер частиц $d_{50}$ , мкм	0,5-2,0	0,01-0,1





**Рис. 3.** Распределение частиц композиционного порошка Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO по размерам после его обработки в струйной мельнице (расчет по Фраунгоферу, диапазон 0,20–50,0 мкм, ультразвук: мощность 50 Вт, время 35 с, коэффициент пропускания 84 %) ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы керамики получали традиционным методом горячего прессования на установке ОТГ-35 в графитовых прессформах при 1750-1800 °С и давлении 10-15 МПа в среде азота (рис. 4, а). Параметры процесса прессования подбирали экспериментально, исходя из необходимости получения наибольшей степени уплотнения, завершения α—β-перехода и предотвращения разложения нитрида кремния. В ходе режима горячего прессования контролировали три основных параметра: давление, температуру и перемещение штока (усадку) гидроцилиндра (рис. 4, б).

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование микроструктуры проводили ме-

аморфны, содержание альфа-фазы в них составляет не более 20–30 %. В композиционных порошках, полученных методом СВС, размер частиц на порядок выше, а удельная поверхность значительно ниже, чем у УДКП. тодами оптической и сканирующей электронной микроскопии с дополнительным картированием элементов по поверхности образцов (PCMA). Полированные поверхности и сколы образцов изучали с помощью оптического металлографического



**Рис. 4.** Внешний вид установки горячего прессования (*a*) и типовой режим прессования (*б*). Числа в квадратах — контрольные точки

Обнинское научно-производственное предприятие

**І ЄХНОЛОГИЯ** Государственный научный центр РФ

> микроскопа Neophot-30, сканирующего электронного микроскопа EVO-40XVR по методике ПМ 596.1412–2006 и ЭДС Roentec Quantax QS1(129 эВ) согласно методике 596.1662–2007. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на установке ДРОН-6 по ПМ 596.1541–2002 с использованием комплекса программ PDWin (Си K<sub>α</sub>-излучение, фильтр Ni).

> Плотность и пористость определяли гидростатическим взвешиванием по ПМ 596.368-2003, предел прочности при 3-точечном изгибе — по методике 596.1552-2003 на стандартных образцах 7×7×70 мм.

> Критический коэффициент интенсивности напряжений при разрушении измеряли методом изгиба образца с надрезом по 3-точечной схеме с использованием универсальной испытательной установки 90104 ДП по ПМ 596.920-2004, испытывали образцы размером 7,5×5×70 мм.

> Микротвердость по Виккерсу и критический коэффициент интенсивности напряжения (методом микроиндентирования) определяли на микротвердомере DuraScan 50 при нагрузке 200 г. Для сравнения проводили измерения на приборе ПМТ-3М по ПМ 596.1553-2000.

> Диэлектрические свойства определяли на приборе по ПМ 596.981-2002.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первые эксперименты по спеканию композиционных порошков состава α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – 5 % MgO (CBC) показали, что уплотнение завершается при 1600 °C (рис. 5, *б*), однако этой температуры недостаточно для полного завершения α—β-перехода.

Рентгенофазовым анализом экспериментальных образцов выявлено наличие низкотемпературной фазы  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, соотношение  $\beta/\alpha$ -фаз от 1,56 до 5,3. С повышением температуры горячего прессования до 1750 °С наблюдается полный переход  $\alpha \longrightarrow \beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, о чем косвенно свидетельствует и уменьшение микротвердости керамики с 27 до 15–17 ГПа, так как известно, что микротвердость  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> значительно ниже, чем  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (значения *HV* для  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> анизотропны и изменяются от 26 до 35 ГПа [3]).

На образцах разработанного материала поэтапно определяли плотность, пористость, исследовали микроструктуру и фазовый состав, определяли предел прочности при изгибе и коэффициент интенсивности напряжений при 20, 1200 и 1400 °С, микротвердость и диэлектрические характеристики.

На данном этапе работы не удалось получить керамику с нулевой пористостью, открытая пористость сохранилась на уровне 1,3–1,6 %, кажущаяся плотность 3,14–3,15 г/см<sup>3</sup>.

В образцах, полученных по оптимальному температурному режиму, основная кристаллическая фаза представлена β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Использование узкой фракции мелкодисперсного порошка



**Рис. 5.** Сравнение микроструктуры керамики: *a* — ОТМ-922(2); *б* — ОТМ-929

обеспечило формирование более однородной структуры керамики с меньшим размером зерна (см. рис. 5). Микроструктура керамики состоит из крупных (3–10 мкм) и мелких (0,5–1,5 мкм) зерен призматической формы, которые равномерно распределены между собой. В структуре материала наблюдается формирование зерен удлиненной призматической формы (рис. 6).

Разрушение образца носит смешанный характер. На некоторых отдельных участках наблюдается преимущественно транскристаллитное разрушение, так как зерна максимально плотно контактируют друг с другом, на других — отмечается смешанное, транс- и интеркристаллитное разрушение. По границам зерен наблюдаются мелкие поры размером ≤ 0,5 мкм. РСМА показал, что магний распределяется преимущественно между зернами мелкой фракции (рис. 7).

Для материала ОТМ-929 получены высокие значения предела прочности при изгибе  $\sigma_{\rm изг}$ при комнатной температуре:  $\sigma_{\rm изг}$  находится в интервале 620–920 (среднее значение 760) МПа, что превышает нижний уровень значений этого показателя разработанных ранее материалов. Оценка параметров распределения Вейбулла методом максимального правдоподобия для выборки из 30 образцов показала, что значения модуля Вейбулла варьируются от 7,6 до 13,3 (среднее значение 10).

34



Рис. 6. Микроструктура керамики ОТМ-929 (×10000): *a* — ||, *б* — ⊥ направлению приложения давления при горячем прессовании

Критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{1c}$  при комнатной температуре также достигает высоких значений (6,2–9,1 МПа·м<sup>1/2</sup>, среднее значение 7,3 МПа·м<sup>1/2</sup>) и хорошо коррелирует с показателями прочности.

При 1200 °С  $\sigma_{изг}$  падает до уровня 300-460 (среднее значение 360) МПа, а  $K_{1c}$  повышается до 8,1-9,4 (среднее значение 9) МПа·м<sup>1/2</sup>; при температуре 1400 °С эти значения уменьшаются до 275 МПа и 4,4 МПа·м<sup>1/2</sup> соответственно. Высокий уровень вязкости разрушения при 1200-1300 °С превышает аналогичные показатели для лучшего высокотемпературного материала ОТМ-914 из УДКП состава [Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] [4], но уровень высоко-



**Рис. 8.** Зависимость предела прочности при изгибе о<sub>изг</sub> горячепрессованных материалов на основе нитрида кремния от температуры *t* в интервале 20--1500 °C



Обнинское научно-производственное предприятие

Государственный научный центр РФ

**Рис.** 7. Участок микроструктуры (*a*), в котором сделан анализ РСМА по распределению элементов (б)

температурной прочности уступает показателю материала ОТМ-917 в системе [Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-MgO] (рис. 8, 9). Таким образом, для материала ОТМ-929 температуры 1200-1300 °С являются рабочими, а эксплуатация при более высоких температурах возможна, но при меньших нагрузках или кратковременно.

Микротвердость материала находится в интервале 15610–17040 (среднее значение 16320) МПа.

Повышение однородности структуры и уменьшение размера зерен положительным об-



Рис. 9. Зависимость критического коэффициента интенсивности напряжений  $K_{1c}$  горячепрессованных материалов на основе нитрида кремния от температуры t в интервале 20–1500 °C Обнинское научно-производственное предприяти

**І ЄХНОЛОГИЯ** Государственный научный центр РФ



разом повлияло на стабилизацию диэлектрических свойств материала до уровня характеристик материала ОТМ-917: диэлектрическая проницаемость є 7,73–7,92 в интервале 20–1200 °C, тангенс угла диэлектрических потерь tg6 · 10<sup>4</sup> 16–27 при комнатной температуре и 132–150 при повышении температуры до 1200 °C.

Сравнительные характеристики образцов керамических материалов, полученных на основе УДКП (ОТМ-917) и композиционных порошков СВС состава  $Si_3N_4 - 5 \%$  MgO (ОТМ-929), представлены в табл. 2. Анализ этой таблицы показывает, что разработанный материал ОТМ-929 обладает совокупностью хороших физико-механических

и стабильных диэлектрических свойств и может быть использован для изготовления ударопрочных и радиопрозрачных изделий конструкционного назначения, а также изделий триботехнического назначения.

Следует отметить, что существует большой потенциал повышения уровня высокотемпературной прочности разработанного материала ОТМ-929, реализация которого возможна при проведении комплексных работ по оптимизации технологии СВС в части минимизации содержания примесей и доработке технологии горячего прессования с целью обеспечения нулевой пористости и 100 %-ной завершенности α→β-перехода.

Таблица 2. Физико-механические характеристики исследуемых образцов керамики
---

Показатели	OTM-922 (2)	OTM-917	OTM-929
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,0-3,20	3,17-3,24	3,10-3,16
Открытая пористость, %	0,5-1,0	0,0	≤1,6
Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °C:			
20	470-700	340-830	670-850
1000	-	-	470-510
1200	-	440-740	300-460
1400	-	-	265-285
Критический коэффициент интенсивности напряже- ний, МПа·м <sup>1/2</sup> , при температуре, °C:			
20	6,0-7,5	5,5-8,5	6,6-8,0
1200	-	4,5-6,5	8,1-9,4
1400	-	-	4,0-4,8
Микротвердость*, МПа	14000-16000	13800-14100	15640 - 17710 15610 - 17040
ε при 20 °С	7,8–7,9	7,6–7,8	7,7–7,8
tgδ·10⁴ при 20 °С	110-126	≤25	16-27
Рабочая температура, °С	500-800	1200-1300	1200–1300 1400 (кратковременно)
* Определена на приборе ПМТ-3М.			

### Библиографический список

1. **Келина, И. Ю.** Горячепрессованная керамика на основе СВС-нитрида кремния / И. Ю. Келина, В. А. Дробинская, Л. А. Плясункова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 9. — С. 20–24.

2. **Чевыкалова, Л. А.** Исследования микронных порошков СВС нитрида кремния в технологии горячего прессования // Сб. тез. докл. XVII междунар. науч.-техн. конф. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» / Л. А. Чевыкалова, И. Л. Михальчик, Л. А. Плясункова [и др.]. — Обнинск, 2007. — С. 60-62.

3. **Андриевский, Р. А.** Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе : справ. изд. / Р. А.

*Андриевский, И. И. Спивак.* — Челябинск : Металлургия. Челябинское отделение, 1989. — 368 с.

4. **Келина, И. Ю.** Горячепрессованные керамические материалы конструкционного назначения / И. Ю. Келина, И. И. Ткачева, А. В. Аракчеев [и др.] // Огнеупоры. — 1992. — № 3. — С. 28–30. ■

Получено 01.09.14 © Л. А. Чевыкалова, И. Ю. Келина, И. Л. Михальчик, Л. А. Плясункова, А. В. Аракчеев, В. В. Закоржевский, В. Э. Лорян, 2014 г.