

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.Pq, 81.05.Je, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.40.Np

## Свободное спекание и свойства нанодисперсной системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$

О. Н. Кайдаш

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
ул. Автозаводская, 2,  
04074 Киев, Украина*

Приведены результаты исследований процесса свободного спекания, микроструктуры и свойств высокоплотных  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -материалов, полученных из нанодисперсных порошков композиционного состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ . Показано, что эти самоармированные материалы с низким содержанием стеклофазы обладают прочностью  $R_{bm}$ , превышающей 700 МПа, и трещиностойкостью  $K_{1c}$  в  $5,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , а применение предварительной газотермической обработки исходных композиций даёт возможность повысить их прочностные свойства за счёт увеличения однородности микроструктуры и количественной доли анизометричных зёрен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в материале.

Наведено результати досліджень процесу вільного спікання, микроструктури та властивостей високощільних  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -матеріалів, одержаних з нанодисперсних порошків композиційного складу  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ . Показано, що ці самоармовані матеріали з низьким вмістом склофазы мають міцність  $R_{bm}$ , яка перевищує 700 МПа, і тріщиностійкість  $K_{1c}$  у  $5,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , а застосування попереднього газотермічного оброблення вихідних композицій дає можливість підвищити їх міцність за рахунок підвищення однорідності микроструктури та кількості анизометричних зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  у матеріалі.

The results of investigation of the pressureless sintering, microstructure and properties of high-density  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based materials fabricated from nanodispersed  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$  composite powders are reported. As shown, these self-reinforced materials with low content of glass phase have a bending strength  $R_{bm}$  above 700 MPa and crack resistance  $K_{1c}$  of  $5.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , and preliminary gas-thermal treatment of the initial powders increases strength owing to increasing the homogeneity of microstructure and the quantity of anisometric  $\text{Si}_3\text{N}_4$  grains in the material.

**Ключевые слова:** нитрид кремния,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , нанодисперсный порошок, свободное спекание, прочность.

*(Получено 21 ноября 2010 г.)*

Нанокристаллическая керамика привлекает значительный интерес из-за обещания новых интересных свойств (механических, оптических, электрических, магнитных и др.), чувствительных к размеру кристаллитов [1, 2]. В последнее десятилетие для изготовления мелкозернистых материалов широко применяют нанодисперсные порошки [3]. Для их получения либо сепарируют наиболее мелкую фракцию порошков, полученных традиционным методом (например, азотированием) путем седиментации или воздушной классификации, либо разрабатывают новые процессы получения — наиболее активно развиваются способы плазмохимического синтеза, совместного осаждения, разложения диимида или высокоэнергетического размола.

Нитрид кремния интенсивно изучается более 40 лет [4]. Керамические материалы на основе нитрида кремния разрабатывались главным образом для высокотемпературного применения. Ковалентное соединение  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при повышенных температурах обеспечивает малую деградацию прочности и трещиностойкости, а высокое сопротивление ползучести контролируется процессами на межзеренных границах. Обзор полученных за последние двадцать лет мелкозернистых керамик на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  приведен в [5]. Для получения наноразмерной керамики из нанопорошков следует снизить температуру спекания и подавить рост зерен. Для этого широко используют давление в процессе спекания: горячее прессование (hot pressing), горячее изостатическое прессование (hot isostatic pressing) или спекание импульсными токами (SPS—spark plasma sintering). Однако наиболее привлекательной и дешевой технологией получения материалов остается свободное спекание (pressureless sintering).

В данной работе приведены результаты исследований, направленных на разработку высокоплотного нитридокремниевого материала из нанодисперсных порошков композиционного состава  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$  с использованием технологии свободного спекания. Исходные порошки получены методом плазмохимического синтеза путем азотирования кремния полупроводниковой чистоты, содержащего добавки оксидов алюминия и иттрия в АО «Неомат» (г. Рига, Латвия). Отличительная особенность порошков от обычных композиций состоит в том, что их фазовый состав формируется непосредственно в процессе синтеза.

Для получения опытных образцов применяли исходные порошки двух составов (табл. 1), а также для деагломерации порошковых композиций предварительно обработанный порошок. Предварительная газотермическая обработка состояла из многоступенчатого

**ТАБЛИЦА 1.** Характеристики порошков в исходном состоянии (числитель) и после предварительной газотермической термообработки (знаменатель).

Состав нанодисперсных, порошковых композиций, % (по массе)	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{гр}$	Фазовый состав $\text{Si}_3\text{N}_4$ , %		Элементный состав порошковой композиции, % (по массе)					
		$\alpha$	$\beta$	$\text{Si}_{\text{общ}}$	N	Y	Al	$\text{Si}_{\text{св}}$	C
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5\% Y}_2\text{O}_3\text{-2\% Al}_2\text{O}_3$	28/13	48*/38	52/62	55,7	36,1	3,9	1,1	1,1	0,1
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5\% Y}_2\text{O}_3\text{-5\% Al}_2\text{O}_3$	35/16	40*/35	60/65	52,7	35,9	4,0	2,7	2,1	0,1

Примечание: \* — следы аморфной фазы.

отжига, одновременно повышающего технологичность производства (снижающего удельную поверхность порошков) и способствующего очищению от примесей  $\text{Si}_{\text{св}}$ , кислорода и  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовому переходу в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (см. табл. 1) и последующего размола для гомогенизации композиции [6, 7]. После предварительной газотермической обработки (ТОВ) содержание свободного кремния снизилось до 0,1–0,2 масс.%, углерода до 0,02 масс.%, кислорода на 1–1,2%.

Для устранения влияния вредных технологических примесей железа или кальция обработка смесей осуществлялась в барабане, футерованном нитридом кремния шарами из нитрида кремния в среде ацетона. В качестве пластификатора использовали 0,5% раствор синтетического каучука в бензине. Прессовали образцы в стальных прессформах при давлении  $P = 100$  МПа. Пористость прессовок составляла 51–52%. Спекание выполняли в печи ЭСПВ с вольфрамовым нагревателем при температурах 1660–1750°C в среде азота в течение 1 часа. Использовались тигли из SiC и засыпка из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Исследование превращений при нагреве исходных порошковых композиций в интервале температур 25–1700°C в среде аргона выполняли методом дифференциального термического анализа на приборе ДТА/ДСК, разработанном в Институте сверхтвердых материалов [8]. Скорость нагрева 60°C/мин.

Изучение структуры исходных порошков и спеченных образцов выполняли сочетанием следующих методов: рентгеновского фазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и угольных реплик от естественных изломов образцов, растворовой электронной микроскопии по шлифам и изломам, рентгено-спектрального микроанализа. Использовали дифрактометр ДРОН-2, просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-У, растровый электронный микроскоп с микроанализатором Camebax SX-50.

Определение прочностных характеристик при комнатной температуре выполняли методом трехточечного изгиба на шлифованных штабиках 3,5×5×45 мм. Измерение осуществляли на разрывной

машине Hecker, расстояние между опорами 30 мм. Твердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 10 Н на цифровом микротвердомере Matsuzawa MXT70. Вязкость разрушения рассчитывали по стандартной методике, измеряя длину радиальных трещин из углов отпечатков индентора Виккерса.

В исходном состоянии между нанодисперсными частицами округлой формы (рис. 1, а) имеются преимущественно точечные и мостиковые связи. Встречаются также агрегаты частиц в виде рыхлых конгломератов. После отжига в порошке содержатся главным образом поликристаллические беспористые конгломераты (рис. 1, б, табл. 2). Они представляют собой группы частиц, соединенные связующей фазой. Между конгломератами имеются точечные и мостиковые связи. Таким образом, в процессе газотермического отжига идет процесс конгломерации частиц. Это происходит за счет образования межзеренной стеклофазы, которая, фактически, определяет спекание частиц в свободнонасыпанном состоянии. Судя по спектрам распределения элементов в межзеренной связке, содержатся O, Y и Al.

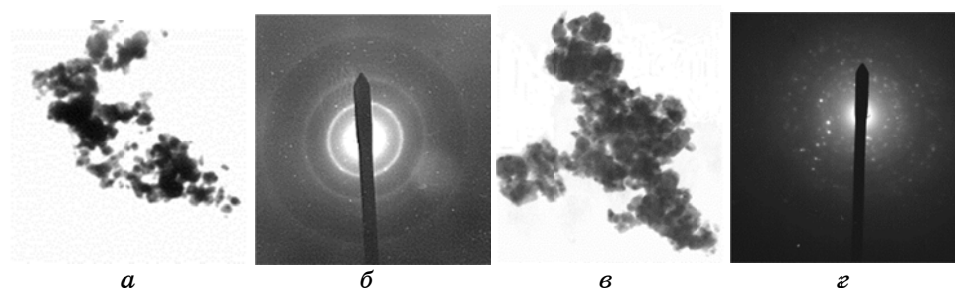


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка нанодисперсной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в исходном состоянии ( $\times 10500$ ) (а) и после газотермической обработки (в) ( $\times 5500$ ) с соответствующими микроэлектронограммами (б, г).

ТАБЛИЦА 2. Характеристика порошковых наноконпозиций на основе нитрида кремния.

Порошковая композиция	Диапазон размеров, мкм		Морфология	
	основная составляющая	другие	основная составляющая	другие
Исходная	0,03–0,05	0,1–0,2	округлая форма	угловая форма (редко встреч.)
Газотермически обработанная	0,05–0,1	0,1–0,5	неправильная угловая форма, беспористое состояние	правильная огранка

Рентгеновский фазовый анализ показал наличие небольшого количества аморфной фазы,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . После отжига наблюдалось увеличение содержания  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в композиции (табл. 1).

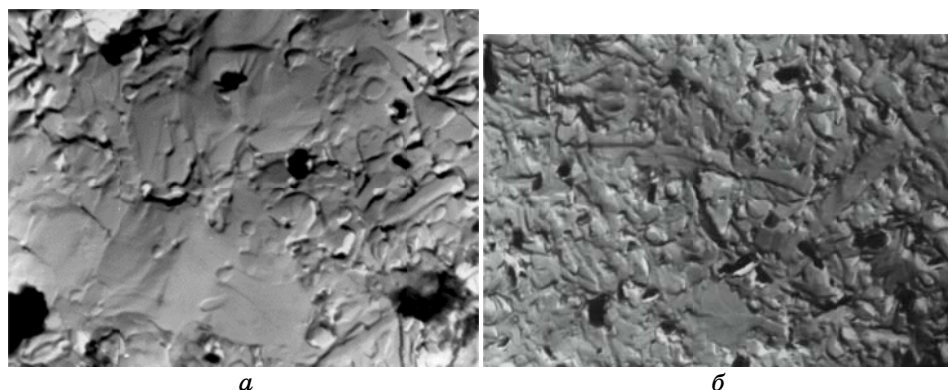
Анализируя данные дифференциального термического анализа исходной порошковой композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-2\% Al}_2\text{O}_3\text{-5\% Y}_2\text{O}_3$  можно заключить, что экзоэффект при  $1075^\circ\text{C}$  связан с процессом газовой-деления, приводящим к очистке поверхностных слоев от кислорода (улетучиванием  $\text{SiO}_2$ ) и известным при спекании нанодисперсных порошков. Двухступенчатый эндоэффект в интервале температур  $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$  обусловлен плавлением стеклофазы переменного состава, которая кристаллизуется в процессе охлаждения в интервале температур  $1370\text{--}1220^\circ\text{C}$ . Рентгеновский структурный анализ подтвердил, что экзоэффект при  $1475^\circ\text{C}$  связан с  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращением в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Работы Митомо показали, что для получения мелкозернистой керамики предпочтительным является использование узкого распределение размера зерен в  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [9].

Увеличение содержания образующейся на основе добавок оксидов стеклофазы оказывает положительную роль в уплотнении при свободном спекании (табл. 3) и получении плотных материалов, формировании зеренной структуры с высоким содержанием анизометричных зерен, характеризующихся высоким фактором формы (рис. 2, табл. 4), а также способствует упрочнению. С другой стороны, присутствие стеклофазы значительно ухудшает высокотемпературные свойства материалов — снижается прочность и сопротивление ползучести. Одно из эффективных решений повышения этих свойств — кристаллизация межзеренной фазы.

Микроструктура керамики на основе нитрида кремния бимодальна и состоит из мелких равноосных и удлиненных зерен. В образцах различных составов, спеченных в интервале  $T = 1660\text{--}1750^\circ\text{C}$ , присутствуют зерна  $\text{Si}_3\text{N}_4$  трех морфологических разновидностей (см. рис. 3): два вида равноосных, имеющих округлую и по-

**ТАБЛИЦА 3.** Характеристики спекания нанодисперсных материалов на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (усадка  $\Delta l/l$ , плотность  $D_{\text{теор}}$ , потеря массы  $\Delta m/m$ ) и их физико-механические свойства (предел прочности при изгибе  $R_{bm}$ , трещиностойкость  $K_{1c}$  и твердость по Виккерсу  $HV$ ).

Состав материала, % (по массе)	$\Delta l/l$ , %	$D_{\text{теор}}$ , %	$\Delta m/m$ , %	$R_{bm}$ , МПа	$K_{1c}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$HV$ , ГПа
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-2\% Al}_2\text{O}_3\text{-5\% Y}_2\text{O}_3$	17,1	95	0,2	520±30	4,5±0,3	15,8±0,5
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-2\% Al}_2\text{O}_3\text{-5\% Y}_2\text{O}_3$ (ТОБ)	16,9	97	0,3	830±40	4,6±0,2	15,5±0,4
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5\% Al}_2\text{O}_3\text{-5\% Y}_2\text{O}_3$	19,9	97	0,3	720±60	6,0±0,2	15,3±0,5



**Рис. 2.** Типичные электронные микрофрактограммы (изображение на просвет угольных реплик от изломов) с образцов, спеченных при температуре 1700°C из исходной (а) и термически обработанной (б) наноконпозиции  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Увеличение 13500.

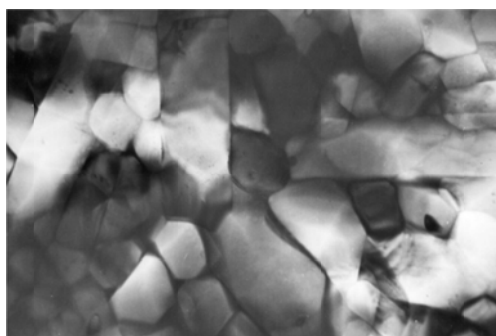
**ТАБЛИЦА 4.** Влияние температуры и предварительной термообработки на процесс формирования структуры при спекании нанодисперсной композиции на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Температура спекания, °С	Диапазон размеров, мкм	Фактор формы	Общее содержание анизометричных зерен, %
1660	0,1–0,3	3	10
1700	0,1–0,5	3–4	40
1750	0,3–0,5	5	50
1750 (ТОБ)	0,3–0,4	4–5	70

лиэдрическую форму, и удлиненные с морфологически прямолинейными поверхностями огранки по длине. Количественная доля и масштаб зерен изменяются с ростом температуры спекания образцов и содержания в них оксидов.

Наибольшая доля анизометричных зерен характерна для образцов, полученных на основе порошков, прошедших предварительную термообработку. Именно присутствие в мелкозернистой структуре анизометричных зерен с высоким фактором формы обеспечивает высокие механические свойства материалов [4]. В участках, где сосредоточены округлые зерна, и в местах сопряжения зерен различной морфологии содержится связующая фаза (рис. 3). Объемное содержание этой фазы составляет  $\cong 5\%$ , а после ТОБ  $\cong 7\%$ . Она образует сплошные прослойки толщиной  $\leq 0,001$  мкм и изолированные включения размерами 0,005–0,05 мкм.

По данным рентгеноспектрального анализа можно заключить, что распределение фаз в образцах является достаточно однородным.



**Рис. 3.** Типичный фрагмент микроструктуры образцов (изображение на просвет) с зернами различной морфологии. Увеличение 80000.

Диапазон размеров изолированных включений оксидных фаз составляет 0,05–0,1 мкм. Кроме этого имеются локальные участки обогащенные Y, N, O. Это позволяет предположить, что при спекании образуется также оксинитрид.

Микроструктура всех полученных материалов мелкозернистая. Именно присутствие аморфного нитрида кремния в исходных композициях способствует процессу гомогенного зародышеобразования, и таким образом приводит к значительному измельчению структуры [10]. Прочностные свойства полученных материалов сравнимы с прочностью материалов на основе нитрида кремния при спекании без давления [11, 12].

Увеличение прочностных характеристик (табл. 3) для термически обработанной смеси, по-видимому, связано с более высокой дисперсностью зерен, однородным распределением зерен различной морфологии и повышением количества анизотропных зерен, обеспечивающих самоармирование материала. Твердость полученных материалов невысокая. Как правило, более высокой твердостью обладают грубозернистые материалы, в которых присутствует остаточная фаза  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . С увеличением содержания оксидной фазы в композите значение твердости понижается [13]. Из литературы известно, что мелкозернистая структура всегда обладает более низким значением трещиностойкости по сравнению с грубозернистой [10]. Попытки увеличения  $K_{1c}$  материалов [14] привели к пониманию того, что трещиностойкость напрямую зависит от содержания Al в  $\beta'\text{-SiAlONe}$ , формирующемся на удлиненных зернах  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ .

Таким образом, в данной работе показано, что использование нанодисперсных порошковых композиций состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  позволяет получить в условиях свободного спекания прочный материал, а применение предварительной газотермической обработки исходных порошков дает возможность повысить количественную долю анизометричных зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в материале.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. K. Lu, *International Materials Reviews*, **53**, No. 1: 21 (2008).
2. X. H. Wang and I. W. Chen, *Nanomaterials Handbook* ( Boca Raton–Taylor and Francis Group: 2006), p. 359.
3. О. Н. Кайдаш, *Породоразрушающий инструмент* (ИСМ НАН Украины: 2010), p. 26.
4. F. Riley, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, No. 2: 245 (2000).
5. T. Nishimura, X. Xu, K. Kimoto et al., *Science and Technology of Advanced Materials*, No. 8: 635 (2007).
6. Я. А. Крыль, А. А. Исаков, С. А. Артемюк и др., *Порошковая металлургия*, № 3: 8 (1993).
7. Я. А. Крыль, О. Н. Кайдаш, Е. Ю. Павлова, *Сверхтвердые материалы*, № 3: 23 (1993).
8. А. В. Золотухин, *Сверхтвердые материалы*, № 1: 15 (1996).
9. M. Mitomo, H. Hirotsuru, T. Nishimura et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, No. 1: 211 (1997).
10. P. Šajgalik and J. Dusza, *Silicon Nitride 93. Key Engineering Materials* (Switzerland: Trans. Tech. Publications: 1994), vols. **89–91**, p. 171.
11. W. Hermel, M. Herrmann, and I. Schulz, *Silicon Nitride 93. Key Engineering Materials* (Switzerland: Trans. Tech. Publications: 1994), vols. **89–91**, p. 181.
12. T. Yamada, Y. Kanetsuki, K. Fueda et al., *Silicon Nitride 93. Key Engineering Materials* (Switzerland: Trans. Tech. Publications: 1994), vol. **89–91**, p. 177.
13. M. Knutson-Wedel, L. K. L. Flak, and T. Ekström, *Silicon Nitride 93. Key Engineering Materials* (Switzerland: Trans. Tech. Publications: 1994), vols. **89–91**, p. 153.
14. E. Y. Sun, P. F. Becher, K. P. Plucknett et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, No. 11: 2831 (1998).