

УДК 666.3/7

Н. В. КУЗНЕЦОВА\*, А. С. ОСМАКОВ\*, канд. техн. наук, Я. Г. ДЯТЛОВА\*,  
С. С. ОРДАНЬЯН\*\*, д-р техн. наук

## КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $\text{Si}_3\text{N}_4$ С НАНОРАЗМЕРНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

Исследовано влияние наноразмерной составляющей, способа и режима консолидации на микроструктуру и физико-механические свойства керамики на основе нитрида кремния с целью достижения наиболее высокого уровня твердости и трещиностойкости для использования в режущих инструментах.

### Введение

Керамика на основе нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$  активно исследуется уже более полувека: это связано с возможностью применения ее в машиностроении в широком диапазоне температур, механических нагрузок и в агрессивных средах. Основные из выдающихся свойств нитридкремниевой керамики: высокие прочность, износостойкость, коэффициент трещиностойкости, низкая плотность, высокая стойкость к окислению, низкий коэффициент трения, высокая стойкость к химической коррозии.

Разработки материалов на основе нитрида кремния направлены на поиск оптимальной микроструктуры, определяющей свойства материала [1]. Известно, что уменьшение размеров частиц исходных порошков различных тугоплавких соединений приводит к интенсификации процесса спекания вследствие их повышенной активности при протекании как химических, так и физических процессов, определяющих массоперенос [2]. Наиболее высокие показатели механических свойств достигаются в материалах с ультрадисперсной структурой с размером ее фрагментов на субмикронном уровне [3].

Порошки нитрида кремния, полученные методом плазмохимического синтеза, обладают повышенной химической активностью при спекании по сравнению с микронными порошками. В то же время, они имеют существенные недостатки – высокую стоимость, наличие примесей свободного кремния и кислорода. Несмотря на эти недостатки, в ряде работ [4–7] для повышения механических характеристик материала был использован плазмохимический порошок нитрида кремния в качестве наноразмерной составляющей, а также композит  $\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiC}$ . В работах [4, 5] было отмечено, что добавление ультрадисперсного порошка повышает плотность спеченных образцов и интенсифицирует процесс уплотнения частиц. При увеличении концентрации ультрадисперсного порошка объемный процент пор снижается, уменьшая тем самым вероятность распространения локальных трещин.

\* ООО «ВИРИАЛ», Санкт-Петербург. E-mail: info@virial.ru

\*\* ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет)», Санкт-Петербург.

Там же было показано, что при увеличении плотности керамики на основе нитрида кремния коэффициент трещиностойкости растет.

В работе [8] анализируется концепция получения нанопорошков  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , содержащих кристаллиты  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и оксинитридную фазу, образовавшуюся в результате синтеза (кристаллизации) из спекающих добавок. В результате технологической обработки и исследования микроструктуры конечных материалов было показано, что оксинитридная фаза покрывает частицы порошка, защищая их от дальнейшего гидролиза. Это дает возможность получать наноструктурную керамику  $\text{Si}_3\text{N}_4$  или композиты на его основе.

В настоящей работе изучено влияние наноразмерной составляющей, способа и режима консолидации на формирование структуры материала и физико-механические свойства полученных керамик, проведено сопоставление свойств керамики, полученной методом горячего прессования и SPS-спеканием.

### Постановка эксперимента

В качестве исходного порошка использовали коммерческий микронный  $\alpha$ -нитрид кремния (Pangea Ltd.) со средним размером частиц  $d_{50}$  1 мкм. В качестве активаторов спекания выбраны добавки оксида алюминия (Almatis) и иттрия (Вектон) в соотношении 1:4 соответственно (1,5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 6 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Добавки были введены заранее в микронный порошок нитрида кремния. В качестве наноразмерной составляющей использовали плазмохимический порошок нитрида кремния (Neomat Co) с содержанием спекающих добавок 1,5 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 6 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и размером частиц  $d_{50}$  20 нм.

Соотношение микронного и наноразмерного порошков варьировалось в концентрационном интервале, представленном в табл. 1. Порошки смешивали в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта в течение 20 ч мелющими телами из карбида вольфрама. Далее смешанные порошки сушили и просеивали через сетку с размером ячейки 300 мкм. Для изготовления керамики использовали методы горячего прессования и SPS-спекания. С целью получения сравнимых результатов спекание во всех случаях проводили в диапазоне температур 1500–1750°C и приложенном давлении 35 МПа. Время выдержки при максимальной температуре составило: для горячего прессования 10–15 мин, для SPS-спекания – не более 5 мин.

Таблица 1

### СОСТАВЫ ИСХОДНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Номер и характеристика состава	Компоненты, мас. %				$d_{50}$ , мкм	$\rho_{\text{теор}}$ , кг/м <sup>3</sup>
	$\text{Si}_3\text{N}_4$ микронный	$\text{Al}_2\text{O}_3$ микронный	$\text{Y}_2\text{O}_3$ микронный	$92,5\text{Si}_3\text{N}_4$ – $1,5\text{Al}_2\text{O}_3$ – $6\text{Y}_2\text{O}_3$ наноразмерный		
Состав 1 микронный	92,5	1,5	6,0	–	1,07	3300
Состав 2 наноразмерный	–	–	–	100,0	–	3350
Состав 3: 75% микронного – 25% наноразмерного	69,4	1,1	4,5	25,0	1,09	3310
Состав 4: 25% микронного – 75% наноразмерного	23,1	0,4	1,5	75,0	0,98	3340

Качественный фазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4 с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения с Ni-фильтром, количественный анализ элементов Y и Al – с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектроскан МАХ-GV фирмы Спектрон.

Размерные характеристики смесей порошков микронных размеров определяли методом лазерной дифрактометрии по ISO 24235 на анализаторе размера час-

тиц Practica LA-950V2 фирмы Horiba, удельную поверхность плазмохимического порошка – методом БЭТ на приборе Micromeritics ASAP 2020, USA.

Анализ микроструктуры спеченных материалов осуществляли на полированных аншлифах с помощью оптического микроскопа МКТФ-1 и анализатора изображений «ВидеоТест» по фрактограммам, полученным методами растровой электронной микроскопии на SEM JEOL 7001F.

Кажущуюся плотность и открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ISO 18754.

Механические испытания проводили методом трехточечного изгиба на разрывной машине Р-50 2167 по ISO 3327.

Твердость по Виккерсу и трещиностойкость определяли методом индентирования на твердомере ТП-7р-1 под нагрузкой 10 кг.

### Результаты и обсуждения

Рентгенофазовый анализ исходного плазмохимического порошка состава  $92,5\text{Si}_3\text{N}_4-1,5\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{Y}_2\text{O}_3$  показал преимущественное содержание  $\alpha$ -фазы нитрида кремния, следы  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и аморфной фазы. Результаты рентгенофлуоресцентного спектрального анализа показали, что содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составило 1,5 мас. %, а  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – 9,3 мас. %. Удельная поверхность порошка составила  $42,2 \text{ м}^2/\text{г}$ .

В табл. 1 показана теоретическая плотность керамик рассматриваемых составов. Теоретическую плотность керамики из плазмохимического порошка рассчитывали с учетом результатов рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (состав исходного порошка  $89,2\text{Si}_3\text{N}_4-1,5\text{Al}_2\text{O}_3-9,3\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Рентгенофазовый анализ микронного порошка нитрида кремния также показал наличие преимущественно  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Размерные характеристики смесей  $d_{50}$  приведены в табл. 1. Гранулометрическим анализом смесей с содержанием наноразмерной компоненты было установлено бимодальное распределение размера частиц.

Рентгенофазовый анализ спеченных материалов всех составов показал, что нитрид кремния в керамике, полученной как горячим прессованием, так и методом SPS, присутствует только в  $\beta$ -фазе, т. е. переход  $\alpha \rightarrow \beta$  прошел полностью.

Выше упоминалось, что спекание во всех случаях как при горячем прессовании, так и при использовании метода SPS проводили в диапазоне температур  $1500-1750^\circ\text{C}$ . Наиболее высокий уровень физико-механических свойств материала был получен в температурном интервале спекания от  $1700$  до  $1750^\circ\text{C}$ . Плотность рассматриваемых материалов, характеристики прочности, твердости и коэффициент трещиностойкости представлены в табл. 2.

Таблица 2

### ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Исходный порошок	$T, ^\circ\text{C}$	$H_v, 10, \text{ ГПа}$	$K_{Ic} \text{ МПа}/\text{м}^{1/2}$	$\rho_{\text{каж}}, \text{ кг}/\text{м}^3$	$\rho_{\text{относит}}, \%$	$\sigma_{\text{изг}}, \text{ МПа}$
Метод горячего прессования (ГП)						
Состав 1	1750	$15,9 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$	3260	98,8	908
Состав 2	1700	$17,2 \pm 0,3$	$7,4 \pm 0,3$	3320	99,1	576
Состав 3	1750	$16,7 \pm 0,2$	$6,4 \pm 0,4$	3310	100	817
Состав 4	1740	$16,9 \pm 0,3$	$7,2 \pm 0,5$	3310	99,1	643
Метод SPS-спекания						
Состав 1	1750	$15,7 \pm 0,2$	$5,5 \pm 0,3$	3290	99,7	920
Состав 2	1700	$16,8 \pm 0,2$	$6,9 \pm 0,4$	3310	98,8	626
Состав 3	1750	$17,1 \pm 0,3$	$7,8 \pm 1,1$	3310	100	947
Состав 4	1740	$16,6 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,3$	3310	99,1	693

Фрактограммы материалов на основе нитрида кремния, полученных методами горячего прессования и SPS-спекания, показаны на рис. 1–4.

Было установлено, что кажущаяся плотность керамики всех составов при горячем прессовании и SPS-спекании практически одинакова, кроме состава 1 (микронный размер исходного порошка). Для состава 1 при консолидации методом горячего прессования и SPS-спекания твердость ( $15,7 \pm 0,2$  ГПа), коэффициент трещиностойкости ( $5,5 \pm 0,3$  МПа/м<sup>1/2</sup>) и кажущаяся плотность имеют низкие значения (табл. 2).

Этот материал имеет крупнозернистую структуру (рис. 1, а) с размером зерна ~1–2 мкм. При использовании SPS-метода в структуре появляются неоднородности (рис. 1, б), хотя физико-механические свойства остаются сопоставимыми. Несмотря на низкие значения твердости и коэффициента трещиностойкости, предел прочности при изгибе находится на достаточно высоком уровне – 910–920 МПа.

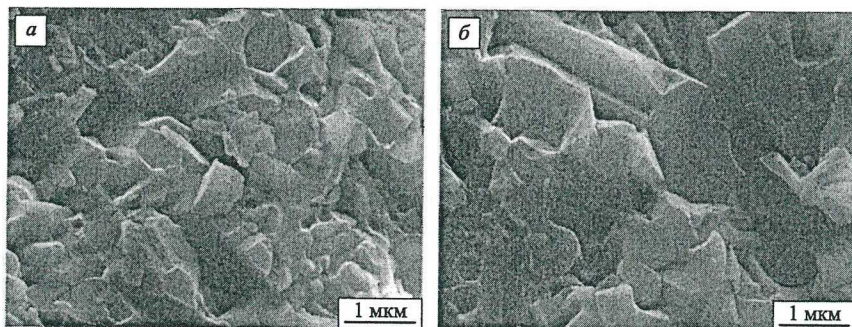


Рис. 1. Микроструктура спеченного материала состава 1: а – горячее прессование,  $T = 1750^\circ\text{C}$ , б – SPS-спекание,  $T = 1750^\circ\text{C}$

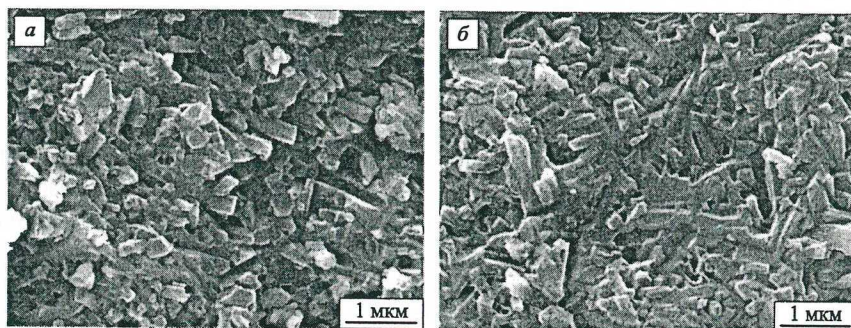


Рис. 2. Микроструктура спеченного материала состава 2: а – горячее прессование,  $T = 1700^\circ\text{C}$ , б – SPS-спекание,  $T = 1700^\circ\text{C}$

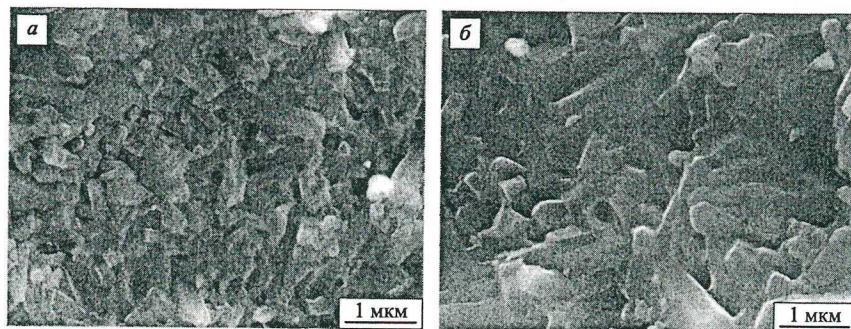


Рис. 3. Микроструктура спеченного материала состава 3: а – горячее прессование,  $T = 1750^\circ\text{C}$ , б – SPS-спекание,  $T = 1750^\circ\text{C}$

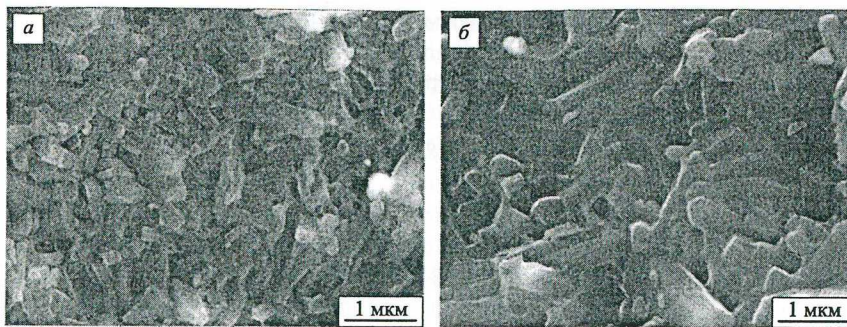


Рис. 4. Микроструктура спеченного материала состава 4:  
*а* – горячее прессование,  $T = 1740\text{ }^{\circ}\text{C}$ , *б* – SPS-спекание,  $T = 1740\text{ }^{\circ}\text{C}$

Как известно, прочность зависит от наличия дефектов – пор или включений. Прочность хрупкого материала пропорциональна трещиностойкости и обратно пропорциональна квадратному корню из размера дефекта [9]. Таким образом, керамические материалы должны иметь размер зерна меньше, чем размер дефектов, поскольку более крупные зерна сами выступают в роли дефектов. Это означает, что высокопрочные материалы должны иметь мелкое зерно.

Материал состава 1 имеет крупнозернистую структуру, остаточную пористость, и, как следствие, низкое значение коэффициента трещиностойкости и твердости при высокой прочности. Состав и количество образовавшейся в процессе консолидации оксидной фазы оказывает значительное влияние на свойства керамики, в первую очередь на механическую прочность. Вероятно, в керамике состава 1 образовалось минимальное количество стекловидной фазы, находящейся в сжатом упрочненном состоянии.

Из табл. 2 видно, что при консолидации состава 2 значения твердости ( $17,0 \pm 0,2$  ГПа) и коэффициента трещиностойкости ( $7,2 \pm 0,3$  МПа/м<sup>1/2</sup>) возрастают, за исключением значения  $\sigma_{изг}$ . Структура материала является равномерной при обоих методах спекания, имеет субмикронный размер зерна  $\sim 0,8$  мкм и представлена преимущественно удлинёнными зёрнами  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (рис. 2, *а* и *б*). Крупные удлинённые зёрна также могут выступать в роли определяющих прочность дефектов в более высокопрочных материалах. При субмикронной структуре размер пор уменьшается.

Было обнаружено, что трещиностойкость в значительной степени зависит от микроструктуры. Два основных фактора, влияющих на трещиностойкость – форма и размер зерна, а также состав фазы на межзеренных границах. Высокая трещиностойкость нитрикремниевых материалов по сравнению с другими керамическими материалами связана с механизмами упрочнения, которые подобно механизмам, действующим в материалах, армированных нитевидными кристаллами, вызывают образование упругих перемычек между зёрнами, вырывание, отклонение трещин и ветвление вокруг крупных зёрен удлинённой формы [9]. За счёт этих механизмов трещиностойкость возрастает при росте объёмной доли и квадратного корня из средней толщины удлинённых зёрен [9].

При высоких значениях  $K_{Ic}$  прочность материала обусловлена наличием крупных удлинённых зёрен. Таким образом, прочность определяется структурой материала, а не дефектами, обусловленными процессом получения. Микроструктура (толщина и соотношение размеров зёрен) зависит от типа и количества используемых спекающих добавок.

Известно [10, 11], что спекание нитрида кремния идет по жидкофазному механизму за счёт реакции оксидных добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $\text{SiO}_2$ , присутствующих на

поверхности частиц порошка нитрида кремния, при этом формируется жидкая фаза, которая способствует фазовому переходу  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и остается в микроструктуре конечного материала в виде зернограничной фазы. Плазмохимический порошок при спекании обладает повышенной активностью и может спекаться при более низкой температуре, что не исключает при более низкой температуре появления жидкой фазы в большом количестве.

В работах [2, 12] показано, что кристаллизация зернограничной фазы улучшает механические свойства. Однако в материале состава 2, спеченном из наноразмерного порошка,  $\sigma_{\text{изг}}$  снижается на 20%. Это, возможно, произошло из-за того, что образовавшаяся в большом количестве зернограничная фаза (стекловидная фаза) не успела закристаллизоваться, вследствие чего и снижился уровень прочности. В этом случае разрушение керамики происходит по стекловидной фазе, обладающей меньшей прочностью.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что трещиностойкость нитридкремниевых материалов в значительной степени зависит от микроструктуры. Высокая трещиностойкость обуславливается наличием в структуре зерна удлиненной формы и такой фазы на межзеренных границах, которая способствует межзеренному трещинообразованию, ветвлению трещин.

Анализ различных  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  материалов показывает, что твердость их возрастает по мере сокращения количества фазы на межзеренных границах и по мере уменьшения зерна материала: т. е. характер зависимости твердости от микроструктуры прямо противоположен характеру зависимости трещиностойкости от микроструктуры [9].

Наиболее высоким уровнем механических свойств обладает керамика состава 3, спеченная методом SPS, твердость находится приблизительно на одном уровне ( $17,0 \pm 0,2$  ГПа) с изготовленной горячим прессованием, коэффициент трещиностойкости более высокий –  $7,8 \pm 1,1$  МПа/м<sup>1/2</sup>.

Сопоставляя структуры этих керамик (рис. 1–4), можно отметить существенно более дисперсное строение керамики состава 2, хотя тенденция к появлению зерен удлиненной формы сохраняется при обоих методах спекания (рис. 2, *a* и *б*). Вероятно, роль дисперсности превалирует при оценке трещиностойкости, если не учитывать влияние оксидной (стеклообразной) фазы.

В наноструктурированном ансамбле частиц существует большая вероятность возникновения структурных неоднородностей, включая оксидную фазу, приводящих к концентрации напряжений, и они могут более негативно сказываться на макроскопической прочности по сравнению с реакцией объема деформируемого материала при определении коэффициента трещиностойкости. Этот тезис подтверждается данными о свойствах керамики состава 4 (табл. 2), в которой исходный плазмохимический нитрид кремния составил 75%. Данный материал при спекании методом горячего прессования имеет мелкозернистую структуру (рис. 4, *a*) с размером зерна менее 1 мкм. При использовании SPS-метода начинается быстрый рост зерна, и в структуре появляются неоднородности  $\sim 1\text{--}2$  мкм (рис. 4, *б*).

В большинстве случаев результаты мало зависят от способа спекания, хотя керамика состава 3, полученная SPS-спеканием, обладает высоким уровнем свойств – максимальными значениями твердости, коэффициента трещиностойкости, прочности при изгибе. Это можно объяснить бимодальным распределением, т. е. сочетанием мелких ( $0,2\text{--}0,8$  мкм) и крупных зерен игольчатой формы длиной  $1\text{--}3$  мкм и  $0,5\text{--}0,7$  мкм в поперечном сечении (рис. 3, *a* и *б*). Такое распределение обеспечивает плотную упаковку частиц за счет группировки мелких зерен вокруг крупных. В силу небольшого содержания наноразмерной компоненты (25%),

а также эффекта «экранирования» крупными зёрнами и высокоскоростного нагрева при SPS-методе тормозится рост зёрна наноразмерной составляющей (~100 нм). Как было показано, высокая трещиностойкость и прочность материала реализуются при игольчатой форме зёрна.

Быстрый нагрев при SPS-спекании позволяет получать особые микроструктуры в жидкофазно-спеченных материалах в зависимости от высокой перенасыщенности или «недонасыщенности» расплава [13]. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы уточнить: не является ли это причиной быстрой фазовой трансформации и роста зёрна, которые описываются в литературе, применительно к консолидации  $\text{Si}_3\text{N}_4$  материалов при превышении критической температуры.

## ВЫВОДЫ

Изучено влияние наноразмерной компоненты на структуру и физико-механические характеристики керамики из нитрида кремния, полученной методами горячего прессования и SPS-спекания. Показано, что в керамике на основе микронного нитрида кремния с наноразмерной составляющей (75% микронного – 25% наноразмерного), полученной SPS-спеканием, физико-механические характеристики выше, чем для материала аналогичного состава, изготовленного горячим прессованием.

Использование наноразмерной составляющей в количестве 25% обеспечивает формирование более плотной структуры материала, что способствует повышению трещиностойкости. Зёрна игольчатой формы крупного и мелкого размера и их равномерное распределение в объёме материала проявляют в структуре эффект самоармирования, что обеспечивает рост механических параметров.

Предварительные исследования показали, что разработанный материал можно рекомендовать для использования в качестве режущего инструмента.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pasupuleti S., Peddetti R., Santhanam S. The effect of nano-sized sintering aids on toughening behavior of silicon nitride // *Journal of Materials Science*. – 2008. – V. 43, N 8. – P. 2799–2805.
2. Гнесин Г. Г., Осипова И. И., Старинская Л. Л. Инструментальные керамические материалы на основе ультрадисперсных порошков нитридов // *Порошковая металлургия*. – 1990. – № 12. – С. 78–82.
3. Келина И. Ю., Плясункова Л. А. Критерии применимости различных порошков нитрида кремния в технологии горячего прессования для получения высокоплотных и прочных материалов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2000. – № 12. – С. 22–26.
4. Перевислов С. Н., Чупов В. Д. Свойства материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2010. – № 4–5. – С. 1–16.
5. Перевислов С. Н., Чупов В. Д. Получение высокоплотных материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2010. – № 3. – С. 17–23.
6. Herrmann M., Schulz I., Shen Z. Nano- $\text{Si}_3\text{N}_4$  materials produced by SPS and conventional hot pressing // *Abstracts of 11th International Ceramic Congress CIMTEC 2006, 4th Forum on New Materials, 2006*. – P. 83.
7. Herrmann M., Schuber C. Silicon Nitride/Silicon Carbide Nanocomposite Materials: I. Fabrication and Mechanical Properties at Room Temperature // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81, N 5. – P. 1080–1095.
8. Herrmann M., Schulz I., Zalite I. Materials based on nanosized  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  composite powders // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. – V. 24, N 12. – P. 3327–3335.
9. Herrmann M., Klemm H., Schubert Ch. Silicon Nitride based Hard materials // *Handbook of Ceramic Hard Materials / Edited by R. Riedel*. – Wiley-VCH Verlag GmbH. – 2000. – V. 2 – P. 749–801.
10. Cao G. Z., Huang Z. K., Fu X. R., Yan D. S. // *Int. J. High Technol. Ceram.* – 1985. – V. 1, N 2. – P. 119–127.
11. Cao G. Z., Huang Z. K., Fu X. R., Yan D. S. // *Zhongguo Kexue*. – 1985. – № 4. – P. 379–383.

12. Fukudome T., Sato M. Grain-boundary phase control of silicon nitride materials // Ceramic materials and components for engines. Edited by Jürgen G. Heinrich, Fritz Aldinger – Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. – P. 439–442. (Print ISBN: 9783527304165, Online ISBN: 9783527612765)

13. Kessel H. U., Hennicke J., Schmidt J., Weigarber T., Kieback B. F., Herrmann M., Rathel J. "FAST" field assisted sintering technology – a new process for the production of metallic and ceramic sintering materials // 17th Plansee Seminar Austria. – 2009 May 25.

*Статья поступила 21.03.2013*