

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович¹, В.С. Нисс², С.В. Григорьев²,
Р. Klimczyk³, L. Jaworska³, S. Cygan³, Л.В. Судник⁴, Т.Д. Маликина¹

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β -Si₃N₄, СПЕЧЕННОГО ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

¹ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению»,
г. Минск, Беларусь

²Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

³The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland

⁴Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным
производством, г. Минск, Беларусь

Статья поступила в редакцию 12 мая 2017 года

Исследованы физико-механические свойства β -Si₃N₄, спеченного без активирующих добавок при давлении 4 GPa и температурах 1200–2200 °C с высокой скоростью нагрева до 3000 °C/min. Определены оптимальные условия изготовления высокоплотной керамики с содержанием 100% β -фазы нитрида кремния. Получены образцы с коэффициентом трещиностойкости K_{Ic} до 5.5 МПа·м^{1/2}, микротвердостью $H_{\mu} = 15.3–25.6$ GPa, чистотой поверхности $R_a = 0.025$ мкм. Достигнута теплопроводность $\lambda = 135$ W/(m·K).

Ключевые слова: нитрид кремния, высокие давления и температуры, микроструктура, плотность, микротвердость, трещиностойкость, упругие свойства

Введение

Керамика из нитрида кремния является одним из перспективных конструкционных материалов для работы при высоких температурах и в агрессивных средах [1–3]. Известно, что наиболее плотные спеченные материалы из нитрида кремния можно получить лишь методом горячего прессования при температурах 1700–1900 °C и давлениях 20–50 МПа [1–3]. Однако вследствие диссоциации нитрида кремния уже при 1600 °C изготовить однофазные поликристаллические материалы теоретической плотности этим методом не удастся. Поэтому для получения беспористых изделий при горячем прессовании обычно используют активаторы, наиболее эффективными из которых являются MgO, Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, ZrO₂, BeO [1–3].

Спекание под высоким давлением позволяет достигнуть высокой плотности керамических образцов нитрида кремния без применения активирующих

добавок. Впервые об этом сообщается в работах [4,5]. Было показано [4], что использование высоких давлений до 9 GPa при горячем прессовании подавляет диссоциацию нитрида кремния до температуры 2200°C. Прессование α -Si₃N₄ при давлении 5 GPa и температуре 1300–1400°C позволило достигнуть плотности 95–96% от теоретического значения [5,6]. В работе [7] сообщается о получении образцов диаметром 6 и высотой 4 mm с плотностью 99% путем спекания порошка, содержащего смесь α - и β -фаз нитрида кремния, при $P = 3$ GPa и $T_s = 1600$ – 1700 °C. Длительность спекания τ составляла 30 min, а скорость нагрева достигала 100°C/min. О получении образцов нитрида кремния более высокой (99.5%) плотности сообщалось в работе [8], при этом время спекания достигало 120 min при тех же P, T -условиях, как в работе [7], но скорость нагрева составляла 300°C/min.

Использование столь длительных выдержек при спекании нитрида кремния существенно ограничивает возможности применения технологии высоких давлений для массового производства. Поэтому представлялось целесообразным выяснить возможность сокращения времени его спекания при более высоких температурах и скоростях нагрева без использования активирующих добавок, а также изучить свойства полученных материалов.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного применяли порошок β -Si₃N₄ печного синтеза с размером частиц 0.5–4 μm (рис. 1). Результаты анализа элементного состава материала с использованием EDS-спектрометра представлены на рис. 2. На дифрактограмме порошка (рис. 3,а) имеются следы α -фазы нитрида кремния, в интервале от 10 до 17 deg наблюдается «галло», что может свидетельствовать о нахождении в исходной шихте аморфной фазы (возможно, SiO₂). Исходные порошковые заготовки диаметром 11 mm и высотой 5 mm прессовали при $P = 500$ MPa в стальной пресс-форме, а затем подвергали спеканию при $P = 2.5$ и 4 GPa и $T_s = 1300$ – 2200 °C в течение 60–180 s в устройстве высокого давления типа «наковальни с углублениями» [9] без использования активирующих добавок. Внешний вид устройства представлен на рис. 4.

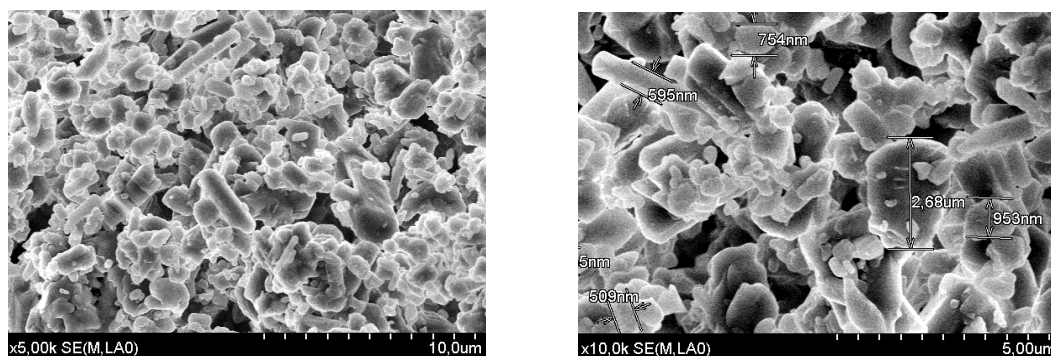


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка β -Si₃N₄

Температурного режима спекания достигали за 30–40 с, что соответствовало скорости нагрева образцов 3000°C/min. После термобарической обработки нагрев отключали, а затем давление снижали до атмосферного.

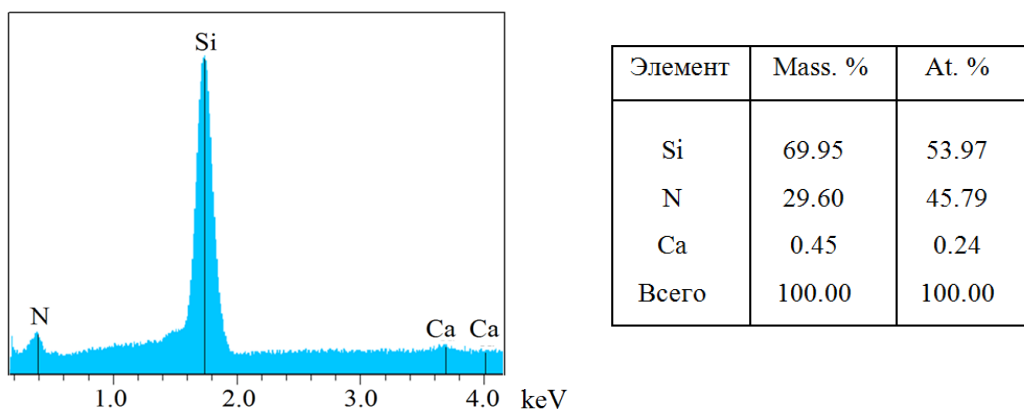


Рис. 2. EDS-анализ элементного состава исходного порошка β -Si₃N₄

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Полученные образцы исследовали методами дюротрии и рентгенофазового анализа. Фазовый состав определяли на спеченных образцах и после измельчения их в порошок. Использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-3 с монохроматизированным Cu K_α-излучением (шаг 0.03 deg, экспозиция 3 с). В качестве монохроматора применяли пиролитический графит. Трещиностойкость K_{Ic} определяли методом индентирования на разрывной машине Р-0.5 при нагрузке $L = 200$ N при комнатной температуре. Скорость нагружения составляла 4 м/мин. Микротвердость по Виккерсу измеряли на микротвердомере «Leitz» при нагрузке $L = 4$ N. Модуль упругости и коэффициент Пуассона измеряли по скорости распространения продольных и

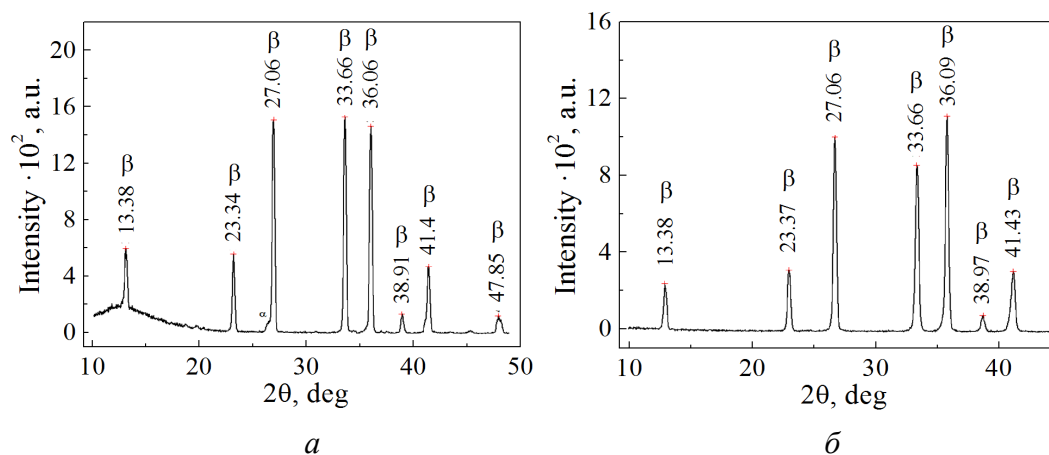


Рис. 3. Дифрактограммы исходного порошка β -Si₃N₄ (а) и образца, спеченного при $T_s = 2000^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ с (б)

поперечных ультразвуковых волн через образец с использованием цифрового ультразвукового дефектоскопа Panametrics EPOCH ШВ. Расчеты производили аналогично расчетам в работе [10] по следующей формуле: $E = \rho v_l^2 (3v_l^2 - 4v_t^2) / (v_l^2 - 4v_t^2)$, где E – модуль Юнга; ρ – плотность образца; v_l , v_t – скорости распространения соответственно продольной и поперечной волн. Величины v_l и v_t рассчитывали как отношение толщины образца к соответствующему времени прохождения волны. Погрешность определения модуля Юнга составляла не более 2%. Величины модулей сдвига G и всестороннего сжатия B находили из известных соотношений: $G = E/2(1 + \mu)$ и $B = E/3(1 - 2\mu)$, где μ – коэффициент Пуассона.

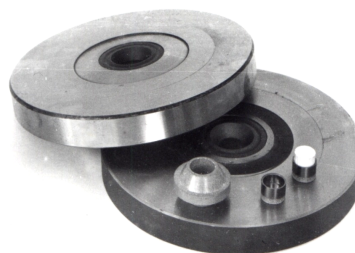


Рис. 4. Устройство высокого давления с трапецеидальными углублениями

Электронно-микроскопические исследования образцов нитрида кремния проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов Stereoscan S-360 с энергодисперсионным спектрометром AVALON 8000 фирмы Prinston Gamma Technology (США) и Tescan Vega II LMU, оснащенного детекторами вторичных (SE-детектор) и обратно отраженных (BSE-детектор) электронов фирмы TESCAN (Чехия).

Результаты и обсуждение

Результаты проведенных исследований показали, что наилучшая спекаемость порошка Si_3N_4 достигается при давлении 4 GPa. Плотность отдельных образцов при этом составляет 3.19–3.213 g/cm^3 , а в случае спекания при более низком (2.5 GPa) давлении – 3.132 g/cm^3 .

Результаты металлографических исследований свидетельствуют, что образцы из $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, спеченные при высоких температурах T_s , имеют неоднородную микроструктуру, характеризующуюся наличием темных и светлых участков.

Таблица 1

Фазовый состав образцов Si_3N_4 , спеченных при давлении 4 GPa в различных режимах

Номер образца	T_s , °C	τ , min	Фазовый состав
Компакт			
10	2000	3	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiO_2 -аморфная фаза
После измельчения в порошок			
5	1900	2	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-SiO}_2$ (кварц)
8	2000	1	
9		2	
10		3	

Фазовый анализ различных по окраске участков поверхности показал, что они идентичны по своему составу. В них обнаружены кристаллическая фаза β - Si_3N_4 , а также аморфная – предположительно SiO_2 (кварц) (табл. 1). После измельчения образцов в порошок аморфная фаза на рентгенограммах не обнаруживается, а фазовый состав включает кристаллические фазы β - Si_3N_4 и α - SiO_2 (кварц). Присутствие аморфной фазы SiO_2 в спеченных образцах можно объяснить наличием окисной пленки на поверхности частиц исходного порошка. С увеличением температуры и времени спекания количество аморфной фазы в образцах уменьшается.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено (табл. 2), что параметры кристаллической решетки нитрида кремния в спеченных образцах в пределах погрешности измерений совпадают между собой и согласуются с известными значениями картотеки PDF-2. При этом наличия следов α -фазы Si_3N_4 в спеченных образцах не установлено (см. рис. 3,б).

Таблица 2

Параметры решетки образцов Si_3N_4 , спеченных при давлении 4 ГПа

Номер образца	a , nm	c , nm
5	0.7603	0.2912
8	0.7607	0.2912
9	0.7608	0.2914
10	0.7609	0.2908
β - Si_3N_4 , PDF-2 [33–1160]	0.76044	0.29075

Следует отметить, что рост плотности ρ спеченных образцов Si_3N_4 с повышением температуры спекания (табл. 3) в основном сопровождается увеличением их микротвердости H_μ и возрастанием коэффициента трещиностойкости K_{1c} , что, по-видимому, обусловлено уменьшением пористости и содержания аморфной фазы (SiO_2). Обращает на себя внимание высокое

Таблица 3

Физико-механические свойства образцов Si_3N_4 , спеченных при давлении 4 ГПа и различных температурах, $\tau = 60$ s

Номер образца	T_s , °C	ρ , g/cm ³	ρ_{rel} , %	H_μ , GPa ($L = 4$ N)	K_{1c} , MPa·m ^{1/2} ($L = 200$ N)
73	1200	2.980	93.1	–	–
74	1400	3.070	95.9	–	–
75	1600	3.126	97.7	25.6 ± 3,2	2.3 ± 0.2
71	1800	3.166	98.9	13.7 ± 1.1	4.8 ± 0.2
72	1900	3.165	98.9	15.0 ± 2.5	3.8 ± 0.3
70	2000	3.164	98.9	15.3 ± 1.0	4.4 ± 0.5
76	2100	3.167	99.0	16.5 ± 0.0	5.3 ± 0.5
77	2200	3.168	99.0	19.7 ± 7.3	5.5 ± 0.3

значение (25.6 GPa) микротвердости образца, спеченного при $T_s = 1600^\circ\text{C}$, что может быть связано с термическими напряжениями при нагреве и с наличием незначительного количества более высокотвердой фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, исчезающей при более высоких температурах спекания вследствие полиморфного превращения. Максимальное значение коэффициента K_{1c} спеченных образцов составляет $5.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, что на 30% выше, чем у образцов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с плотностью 3.19 g/cm^3 , спеченных при более низких значениях давления ($P = 3.0 \text{ GPa}$) и температуры ($T_s = 1600^\circ\text{C}$) с большей длительностью спекания ($\tau = 60 \text{ min}$) [11]. При этом следует учитывать более низкую (10 N) нагрузку на индентор при определении K_{1c} в указанной работе.

Как следует из данных табл. 3, с увеличением температуры спекания выше 1800°C плотность спеченных образцов нитрида кремния и величины упругих характеристик изменяются незначительно. Полученные максимальные значения упругих модулей, зависимости которых от температуры спекания представлены на рис. 5, очень близки к значениям, приведенным авторами работы [12] для беспористого состояния $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, и лишь незначительно их превышают. При этом значения $\mu = 0.28$, полученные в этой работе, совпадают для образцов, спеченных в интервале температур $1900\text{--}2200^\circ\text{C}$ (рис. 5). Величины модуля Юнга этих образцов $E = 309\text{--}320 \text{ GPa}$ превышают известное значение 285.2 GPa , приведенное в работе [11].

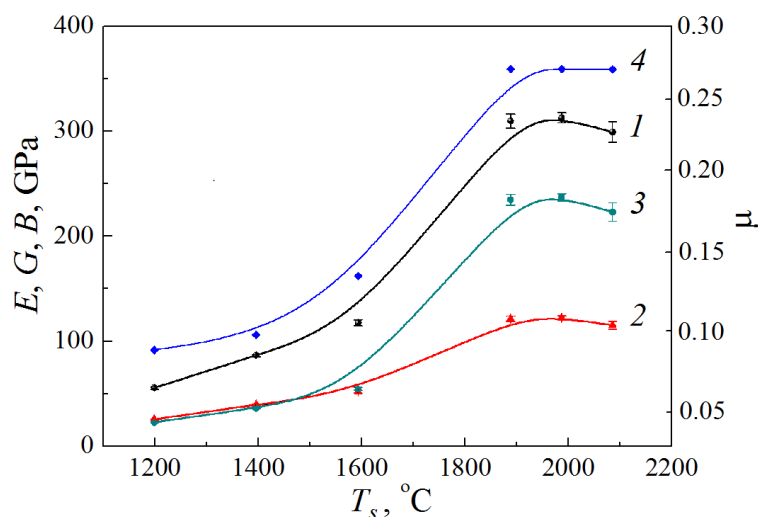


Рис. 5. Зависимости модулей упругости E (кривая 1), сдвига G (2), объемного сжатия B (3) и коэффициента Пуассона μ (4) образцов нитрида кремния от температуры спекания T_s

Как отмечалось выше, некоторые образцы нитрида кремния, спеченные при давлении 4 GPa, имели более высокие значения плотности, чем представленные в табл. 3. Это оказалось связано с особенностями расположения спекаемого образца в реакционной ячейке. Поэтому представлялось целесообразным оценить их теплопроводность. Измерения проводили срав-

нительным методом [13,14]. Для образца нитрида кремния с плотностью $\rho = 3.19 \text{ g/cm}^3$, спеченного при $T_s = 2000^\circ\text{C}$, $\tau = 1 \text{ min}$, ее величина оказалась равной $135 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, что намного превышает известное значение $\sim 30 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ для нитрида кремния без добавок, также спеченного при высоком давлении ($P = 3 \text{ GPa}$, $T_s = 1900^\circ\text{C}$, $\tau = 60 \text{ min}$). Однако имеется информация о более высоких значениях 133 и $177 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ для самосвязанного нитрида кремния с оксидными добавками Y_2O_3 и MgO [16–18] (большее значение теплопроводности соответствует меньшему содержанию кислорода в решетке нитрида кремния [15]).

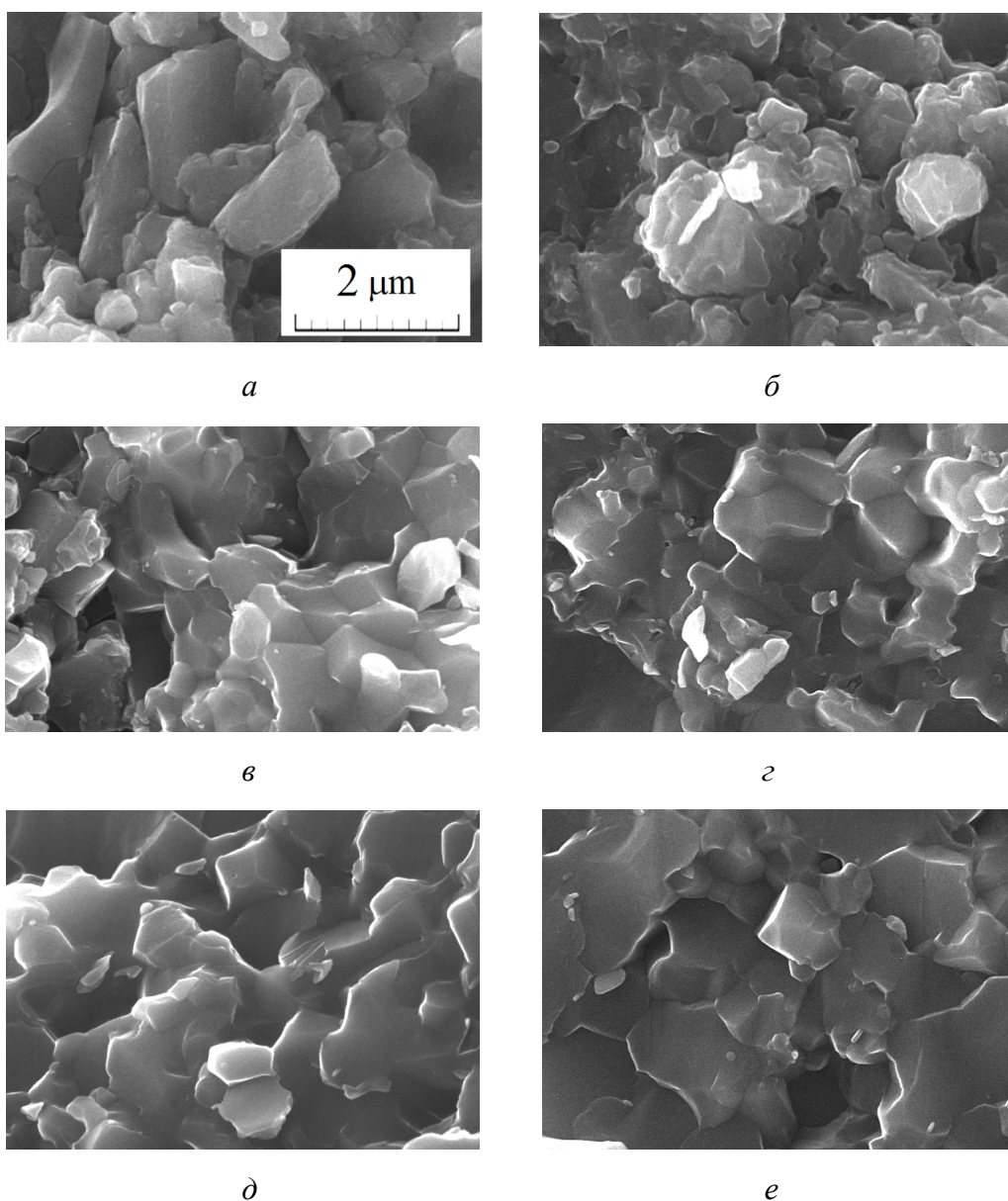


Рис. 6. Характер структуры поверхности разрушения образцов, спеченных при давлении 4 GPa и температурах T_s , °C: *a* – 1200, *б* – 1400, *в* – 1600, *г* – 1800, *д* – 1900, *е* – 2000; $\times 30000$

Анализ микрофотографий изломов образцов, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 6), свидетельствует об отсутствии столбчатой структуры и удлиненных зерен β - Si_3N_4 , как это обычно наблюдается для образцов, изготовленных методами обычного спекания и горячего прессования с активирующими добавками [19–21]. Это может быть обусловлено дроблением частиц порошка при сжатии в камере высокого давления, а также коротким временем спекания, ограничивающим рост зерна. При повышении температуры спекания от 1200 до 2200°C наблюдается незначительное увеличение размера зерна от 1.0–1.5 μm (рис. 6,б) до 1.5–2.5 μm (рис. 6,е). Характер излома во всех образцах интеркристаллитный. Подробное исследование структурных превращений в поликристаллическом β - Si_3N_4 при высоких давлениях и температурах (7 GPa, 1300–2300°C) проведено в [22]. Поэтому в данной работе структурные особенности спекаемых образцов не изучали.

Заключение

Таким образом, результаты проведенных нами исследований свидетельствуют об эффективности использования высокоскоростного нагрева при спекании β - Si_3N_4 под высоким давлением для получения высокоплотной керамики с высокими физико-механическими и теплофизическими свойствами без применения активирующих добавок.

Активные процессы спекания и рекристаллизации при давлении 4 GPa имеют место при температурах выше 1600°C. Уменьшение пористости сопровождается незначительным ростом зерна. Наилучшая комбинация физико-механических свойств ($H_{\mu} = 15.3\text{--}19.7$ GPa, $K_{1c} = 4.4\text{--}5.5$ МПа·м^{1/2}, $E = 310\text{--}325$ GPa, $\mu = 0.28$) образцов β - Si_3N_4 , спеченных при давлении 4 GPa, достигается при температурах спекания 1900–2100°C и времени 60 s. Полученные нами высокоплотные образцы из нитрида кремния Si_3N_4 удовлетворительно обрабатываются с использованием алмазного абразивного инструмента. При этом достигаемая шероховатость поверхности составляет 0.025 μm .

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. К.И. Янушкевичу, к.т.н. В.А. Ковалеву и И.Б. Дранице за помощь в исследовании свойств полученных образцов, а также О.Г. Бакалор за измерение коэффициента теплопроводности.

1. Р.А. Андриевский, И.И. Спивак, Нитрид кремния и материалы на его основе, Металлургия, Москва (1984).
2. Т.Я. Косолапова, Т.В. Андреева, Т.С. Бартницкая, Г.Г. Гнесин, Г.Н. Макаренко, И.И. Осипова, Э.В. Прилуцкий, Металлургия, Москва (1985).
3. Р.А. Андриевский, Успехи химии **64**, 311 (1995).

4. *A.K. Бутыленко, Г.Г. Гнесин, И.И. Осипова, И.И. Тимофеева*, в сб.: Влияние высоких давлений на вещество, Наукова думка, Киев (1978), с. 65–67.
5. *M. Shimada, N. Ogawa, M. Koizumi*, J Jpn Soc Powder Metall **25**, No 8, 275 (1978).
6. *M. Shimada, N. Ogawa, M. Koizumi, F. Dachille, R. Roy*, Am. Ceram. Soc. Bull. **58**, 519 (1979).
7. *S. Kume, N. Yoshida, N. Nakayama, M. Machida*, Rept. Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya **34**, No 11–12, 368 (1985).
8. *T. Yamada*, Егё кёкай си **90**, No 3, 119 (1982).
9. *A.M. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.М. Кучинский*, Весці АН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук № 1, 42 (1994).
10. *P. Klimczyk, P. Figiel, I. Petrusza, A. Olszyna*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering **44**, No. 2, 198 (2011).
11. *M. Shimada, M. Koizumi, A. Tanaka, T. Yamada*, Communications of the American Ceramic Society, April 1982, C-48.
12. *O. Veheskel, Y. Gefen*, Mater. Sci. Eng. **71**, 95 (1985).
13. *О.А. Воронов, А.А. Кауров, А.В. Рахманина, Е.Н. Яковлев*, Сверхтвердые материалы № 6, 14 (1987).
14. *A.M. Мазуренко, А.В. Чуевский, В.С. Урбанович, Э.Б. Ракицкий, А.А. Леусенко*, в сб. научн. докл.: Техника и технологии высоких давлений, Ураджай, Минск (1990), с. 176–184.
15. *K. Tsukuma, M. Shimada, M. Koizumi*, Am. Ceram. Soc. Bull. **60**, 910 (1981).
16. *X. Zhu, Y. Zhou, K. Hirao*, J. Am. Ceram. Soc. **90**, 1684 (2007).
17. *Y. Zhou, X. Zhu, K. Hirao*, Int. J. Appl. Ceram. Technol. **5**, No 2, 119 (2008).
18. *Y. Zhou, H. Hyuga, D. Kusano, Yu-ichi Yoshizawa, T. Ohji, K. Hirao*, Journal of Asian Ceramic Societies **3**, 221 (2015).
19. *P. Šajgalik, J. Dusza, M.J. Hoffmann*, J. Am. Ceram. Soc. **78**, 2619 (1995).
20. *M. Kitayama, K. Hirao, K. Watari, M. Toriyama, S. Kanzaki*, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 353 (2001).
21. *H.M. Lee, E.B. Lee, D.L. Kim, D.K. Kim*, Ceramics International **42**, 17466 (2016).
22. *Н.В. Даниленко, Г.С. Олейник, Н.П. Семенов*, Порошковая металлургия № 8, 5 (1992).

V.S. Urbanovich, V.S. Niss, S.V. Grigoriev, P. Klimczyk, L. Jaworska, S. Cygan, L.V. Sudnik, T.D. Malikina

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF β -Si₃N₄ SINTERED AT HIGH PRESSURES

The physical and mechanical properties of β -Si₃N₄ sintered without any additives at the pressure of 4 GPa in the temperature range of 1200–2200°C at high heating rate up to 3000°C/min have been investigated. The optimal conditions of fabrication of high-dense ceramics with 100% content of β -phase have been determined. The samples are prepared that are characterized by the coefficient of fracture toughness K_{1c} up to 5.5 MPa·m^{1/2}, microhardness H_{μ} = 15.3–25.6 GPa, surface roughness R_a = 0.025 μ m. Thermal conductivity of λ = 135 W/(m·K) is achieved.

Keywords: silicon nitride, high pressures and temperatures, microstructure, density, microhardness, crack resistance, elastic properties

Fig. 1. Electron microscopic image of the powder particles of β -Si₃N₄

Fig. 2. EDS analysis of the element composition of the original β -Si₃N₄ powder

Fig. 3. Diffractograms of the original powder of β -Si₃N₄ (*a*) and the sample sintered at $T_s = 2000^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ s (*b*)

Fig. 4. High-pressure equipment with trapezoidal indentions

Fig. 5. The modulus of elasticity E (curve 1), shear modulus G (2), modulus of dilatation B (3) and the Poisson's ratio μ (4) of the silicon nitride samples vs the sintering temperature T_s

Fig. 6. Microstructure of the samples sintered at the pressure of 4 GPa and the temperature T_s , °C: *a* – 1200, *b* – 1400, *c* – 1600, *d* – 1800, *e* – 1900, *f* – 2000; $\times 30000$