

УДК 539.2;666.3

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ,
ПОЛУЧЕННОГО ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ, С ДОБАВЛЕНИЕМ Al_2O_3 - MgO**

О.А.Лукьянова, В.В.Красильников, В.Ю.Новиков

**FEATURES OF SILICON NITRIDE STRUCTURE PRODUCED
BY SPARK PLASMA SINTERING WITH Al_2O_3 - MgO**

O.A.Luk'ianova, V.V.Krasil'nikov, V.Iu.Novikov

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, sokos100@mail.ru

Ввиду динамичного развития таких областей, как авиационная промышленность и ракетостроение, на данный момент достаточно остро стоит проблема разработки и исследования свойств новых керамических (в том числе и наноразмерных) материалов, а также исследования возможности управления структурой и свойствами таких материалов. В качестве спекающих добавок керамики на основе нитрида кремния выбраны порошки оксидов алюминия и магния ввиду низкой себестоимости и эффективности данных компонентов. Показано, что добавление в состав шихты оксидных добавок Al_2O_3 - MgO с повышением температуры спекания от $1550^{\circ}C$ до $1650^{\circ}C$ приводило к собирательной рекристаллизации и

несущественному повышению плотности, однако интенсификации фазового превращения нитрида кремния не наблюдалось.

Ключевые слова: керамика, нитрид кремния, искровое плазменное спекание, плотность, структура

Development of new (including nanoscale) ceramics as well as investigation of its properties and possibility of controlling the structure and properties of such materials is quite acute at the moment due to dynamic development of such areas as the aviation industry and rocket engineering. Aluminum and magnesium oxide powders were used as sintering additives because of the low cost and efficiency of these components. It is shown that Al_2O_3 -MgO oxide additives and increase in temperature from 1550°C to 1650°C led to collective recrystallization and insignificant increase in the density, however, no intensification of the phase transformation of silicon nitride was observed.

Keywords: ceramics, silicon nitride, spark plasma sintering, density, structure

В настоящее время нитрид кремния является одним из наиболее востребованных и перспективных безоксидных материалов. Диапазон применения нитридокремниевой керамики чрезвычайно широк и включает в себя такие отрасли, как машиностроение, двигателестроение, атомную, химическую и пищевую промышленность, а также металлургию [1]. В связи с этим исследование возможности управления структурой и свойствами (в том числе влияние оксидных добавок и режимов спекания) вкупе с разработкой новых керамических материалов на основе нитрида кремния и исследованием эксплуатационных свойств таких материалов представляют значительный интерес.

Спекание проводилось при температурах 1550°C и 1650°C. Исследуемый температурный диапазон представляет интерес ввиду изучения интенсивности процессов фазообразования. В качестве оксидных добавок использовались порошки оксидов алюминия и магния Al_2O_3 -MgO. Состав исходной шихты и рабочие режимы изготовления керамических материалов на основе нитрида кремния с использованием метода искрового плазменного спекания приведены в табл. 1.

Таблица 1

Исходный состав шихты

| $T_s, ^\circ\text{C}$ | Si_3N_4 , мас. % | Al_2O_3 , мас. % | MgO , мас. % |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 1550 | 92 | 6 | 2 |
| 1650 | 92 | 6 | 2 |

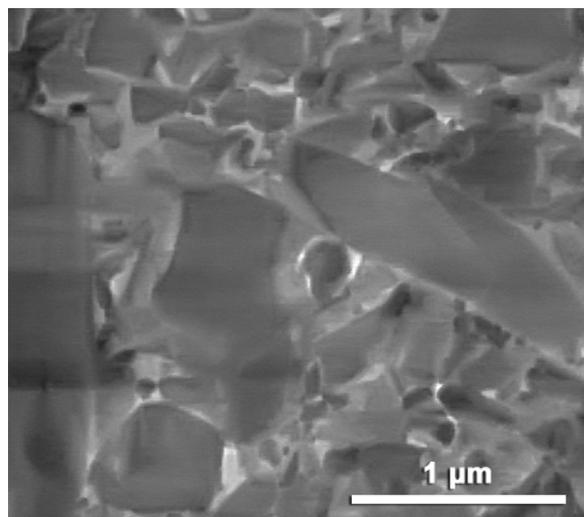
Спекание проводилось при помощи специализированной установки, предназначенной для искрового плазменного спекания Dr. Sinter 2050. Рабочее давление составило 50 МПа, время выдержки было равным 5 мин. Спекание осуществлялось в графитовых пресс-формах.

Для исследования микроструктуры полученной керамики использовался растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D. Съемка велась в режиме обратно рассеянных электронов (рис. 1).

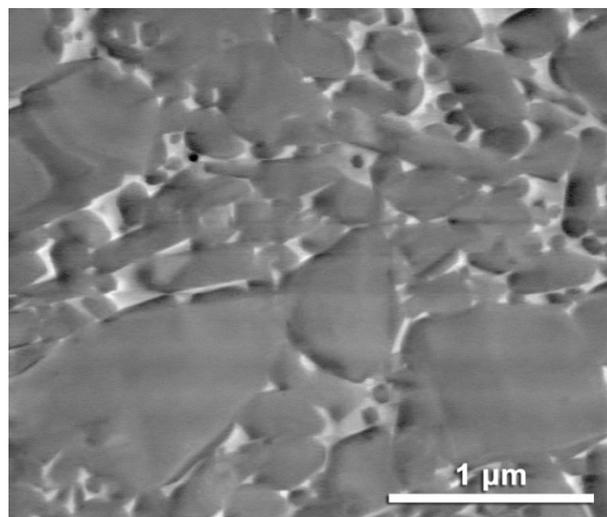
Для рентгенофазового анализа использовался дифрактометр фирмы «Rigaku». Съемка проводилась с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов от 5° до 120°.

Плотность полученных образцов была определена методом гелиевой пикнометрии с помощью пикнометра AccuPyc II 1340.

В нашей работе было установлено, что добавление в состав исходной шихты нитрида кремния оксидов Al_2O_3 -MgO приводило к получению материала, микроструктура которого представлена зернами неправильной сложной (ближе к гексагональной) формы. Для керамики, спеченной при температуре 1550°C, размер зерен составил от 400 нм до 830 нм (средний размер $d_{\text{cp}} = 615$ нм), как показано в табл. 2. В то же время размер структурных составляющих варьировался в диапазоне 508-850 нм (средний размер $d_{\text{cp}} = 679$ нм) для материала, изготовленного при 1650°C. Таким образом, следует заметить, что использование добавки Al_2O_3 -MgO, очевидно, способ-



а)



б)

Рис. 1. Микроструктура керамического материала на основе нитрида кремния с добавлением Al_2O_3 -MgO, полученного искровым плазменным спеканием при температурах 1550°C (а) и 1650°C (б)

ствовало протеканию процесса собирательной рекристаллизации. Для более полного анализа и оценки полученных результатов приведем некоторые сравнительные данные, полученные другими исследователями. Так, в частности, в работе Пэна и др. [2] представлены исследования особенностей микроструктуры керамики на основе нитрида кремния в более широком температурном интервале 1400–1600°C. В данной работе было установлено, что микроструктура керамики на основе нитрида кремния, полученной искровым плазменным спеканием, представляет собой равноосные зерна гексагональной формы α -типа для материала, полученного при температуре 1450°C (в течение 6 минут), и удлиненные зерна β -типа для материала при спекании при 1600°C в течение 12 минут, что согласуется с результатами настоящей работы.

Плотность полученных нами материалов с добавлением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ практически не зависит от температуры спекания (3,13 г/см³ и 3,14 г/см³ для 1550°C и 1650°C соответственно), как показано в табл.2. Таким образом, можно констатировать, что в рассматриваемом узком диапазоне температур вблизи температуры фазового $\alpha \rightarrow \beta$ превращения нитрида кремния добавка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ не приводит к существенному уплотнению исследуемых керамических материалов.

Таблица 2

Плотность, средний размер пор и зерен материалов на основе нитрида кремния, полученных методом искрового плазменного спекания

| Состав | $d_{\text{ср}}, \text{нм}$ | | $\rho, \text{г/см}^3$ | |
|--|----------------------------|--------|-----------------------|--------|
| | 1550°C | 1650°C | 1550°C | 1650°C |
| $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ | 615 | 679 | 3,13 | 3,14 |

Результаты РФА, в свою очередь, наглядно демонстрируют, что фазовый состав данных материалов представлен отдельными фазами $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ или $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, либо их совокупностью при отсутствии твердых растворов замещения сиалонов. Данное явление в нашем случае, предположительно, может быть связано с малым временем спекания и, как следствие, подавлением диффузионных процессов. Так, в частности, как можно видеть на дифрактограммах, приведенных на рис.2, рассматриваемые керамические материалы, спеченные вне зависимости от температуры спекания, характеризуются преобладанием α -модификации нитрида кремния в качестве основной фазы и незначительным содержанием $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Таким образом, повышение температуры спекания в выбранном интервале температур не приводило к интенсификации фазового $\alpha \rightarrow \beta$ превращения нитрида кремния. Характеристики фаз приведены в табл.3. Следует отметить, что результаты исследования особенностей фазового состава полученных материалов отлично коррелируют с описанными особенностями микроструктуры данных материалов, изученных с помощью растровой электронной микроскопии.

Как известно, тип используемой добавки оказывает значительное влияние на морфологию частиц

нитрида кремния. В частности, согласно модели Кобла для нитрида кремния с добавлением MgO жидкая фаза при горячем прессовании способствует формированию зерен округлой формы.

Таблица 3

Характеристики фаз керамических материалов на основе нитрида кремния, полученных искровым плазменным спеканием

| | | Постоянная решетки, Å | |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| | | a | c |
| $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ | P31c (159) | 7,753 | 5,624 |
| $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ | P6 ₃ (173) | 7,629 | 2,927 |

Рассмотрим для сравнения результаты Ли и др. [3], изучавших микроструктуру аналогичных материалов, полученных методом SPS, с добавлением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и MgO-AlPO_4 , при более низких температурах спекания 1300°C и 1400°C. Описанный в этой работе тип структуры в целом соответствует результатам наших исследований. Однако материалы, описанные в [3], характеризовались значительно более высокой пористостью от 2,1% до 29,6% по сравнению с нашими материалами.

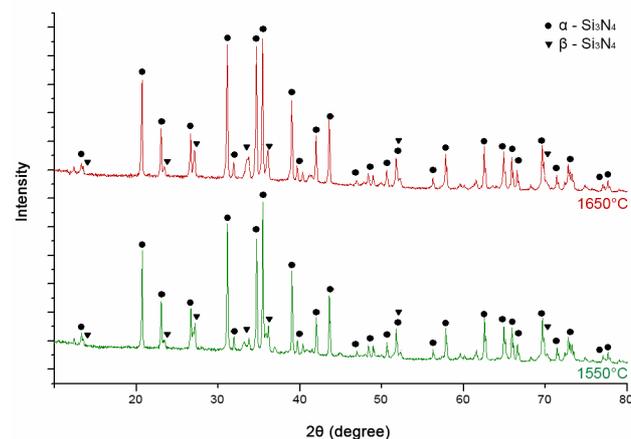


Рис.2. Дифрактограммы керамических материалов на основе нитрида кремния, с добавлением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, полученных искровым плазменным спеканием при температурах 1650°C (верхняя дифрактограмма) и 1550°C (нижняя дифрактограмма)

Таким образом, было установлено, что полученные материалы характеризовались наличием двух фаз: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Повышение температуры спекания до 1650°C для рассматриваемых материалов сопровождалось собирательной рекристаллизацией и, как следствие, ростом структурных составляющих, но в то же время интенсификации фазового превращения нитрида кремния не наблюдалось. В целом, исследуемые добавки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ в рассматриваемом температурном диапазоне приводили к формированию микроструктуры, которая описывается в рамках модели Кобла. Близкие по величине физические свойства и сходный характер структуры керамических материалов на основе нитрида кремния, полученных спеканием без давления [5–9], и влияние количества магния на данные характеристики описаны в некоторых наших предыдущих работах [10].

Исследования проводились при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта №16-32-00430 мол_а.

- Meléndez-Martínez J., Domínguez-Rodríguez A. Creep of silicon nitride // Progress in Materials Science. 2004. Vol. 49. P.19-107.
- Peng, H. Spark Plasma Sintering of Si₃N₄-Based Ceramics - Sintering mechanism-Tailoring microstructure-Evaluating proper. Doctoral Dissertation: S-10691 // Department of Inorganic Chemistry Stockholm University, Stockholm Sweden, 2004.
- Li J, Niu J., Chen F. Low Temperature Sintering of Silicon Nitride Ceramics by Spark Plasma Sintering Technique // Journal of the Chinese Ceramic Society. 2011. Vol.39. №2. P.247-250.
- Лукьянова О.А., Сирота В.В., Тушчев К. и др. Исследование механических свойств конструкционной керамики на основе Si₃N₄ с добавками Al₂O₃ и Y₂O₃ // Деформация и разрушение материалов. 2015. №1. С.17-19.
- Лукьянова О.А., Красильников В.В., Сирота В.В. и др. Исследование структуры керамики на основе Si₃N₄ с добавками Al₂O₃ и Y₂O₃ // Стекло и керамика. 2014. №1. С.17-19.
- Лукьянова О.А., Красильников В.В. Изучение упругих характеристик конструкционного керамического материала на основе Si₃N₄ с добавками Al₂O₃ и Y₂O₃ // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. №7-8. С.21-25.
- Сирота В.В., Красильников В.В., Савотченко С.Е. и др. Механические свойства композиционной керамики на основе нитрида кремния // Известия Тульского гос. ун-та. Сер.: Естественные науки. 2014. Вып. 2. С.264-269.
- Лукьянова О.А., Сирота В.В., Иванисенко В.В. и др. Экспериментальное и аналитическое исследование механических характеристик композиционной керамики на основе нитрида кремния // Вестник Тамбовского гос. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. 2013. Т.18. Вып. 4. С.1865-1866.
- Лукьянова О.А., Сирота В.В., Иванисенко В.В. и др. Свойства наноструктурной керамики на примере анализа микроструктуры порошков диоксида циркония и механических характеристик нитрида кремния // Вестник НовГУ. Сер.: Физико-математические науки. 2013. №73. Т.2. С.113-117.
- Лукьянова О.А., Сирота В.В., Красильников В.В. и др. Исследование структуры и свойств керамики на основе нитрида кремния с добавлением оксида магния // Физика и технология наноматериалов и структур: сб. 2-й Междунар. науч.-практ. конф. в 2-х т. 2015. С.104-110.
- Li J, Niu J., Chen F. Low temperature sintering of silicon nitride ceramics by spark plasma sintering technique. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, vol. 39, no. 2, pp. 247-250.
- Luk'ianova O.A., Sirota V.V., Tushtev K., Khorvat Iu., Krasil'nikov V.V., Ivanov A.S., Kozlova L.N. Issledovanie mekhanicheskikh svoistv konstruksionnoi keramiki na osnove Si₃N₄ s dobavkami Al₂O₃ i Y₂O₃ [Investigation of the mechanical properties of structural ceramics based on Si₃N₄ with additives Al₂O₃ and Y₂O₃]. Deformatsiia i razrushenie materialov – Russian metallurgy (Metally), 2015, no. 5, pp. 17-19.
- Luk'ianova O.A., Krasil'nikov V.V., Sirota V.V., Ivanov A. S., Kozlova L.N., Ivanisenko V. V. Issledovanie struktury keramiki na osnove Si₃N₄ s dobavkami Al₂O₃ i Y₂O₃ [Investigation of the structure of Si₃N₄-based ceramic with Al₂O₃ and Y₂O₃ additives]. Steklo i keramika – Glass and Ceramics, 2014, no. 1, pp. 15-17.
- Luk'ianova O.A., Krasil'nikov V.V. Izuchenie uprugikh kharakteristik konstruksionnogo keramicheskogo materiala na osnove Si₃N₄ s dobavkami Al₂O₃ i Y₂O₃ [Study of elastic characteristics of structural ceramic material based on Si₃N₄ with additives Al₂O₃ and Y₂O₃]. Ogneupory i tekhnicheskaiia keramika – Refractories and Technical Ceramics, 2015, no. 7-8, pp. 21-25.
- Sirota V.V., Krasil'nikov V.V., Savotchenko S.E., Luk'ianova O.A., Ivanisenko V.V. Mekhanicheskie svoistva kompozitsionnoi keramiki na osnove nitrída kremniia [Mechanical properties of composite ceramics based on silicon nitride]. Izvestiia Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennyye nauki – Izvestiia TulGU. Natural Sciences, 2014, vol. 2, pp. 264-269.
- Luk'ianova O.A., Sirota V.V., Ivanisenko V.V., Krasil'nikov V.V., Savotchenko S.E. Eksperimental'noe i analiticheskoe issledovanie mekhanicheskikh kharakteristik kompozitsionnoi keramiki na osnove nitrída kremniia [Experimental and analytical investigation of mechanical characteristics properties of composited ceramics constructed on the base of silicium nitride]. Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriia: Estestvennyye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical sciences, 2013, vol. 18, no. 4, pp. 1865-1866.
- Luk'ianova O.A., Sirota V.V., Ivanisenko V.V., Krasil'nikov V.V., Savotchenko S.E. Svoistva nanostrukturnoi keramiki na primere analiza mikrostrukturnoi poroshkov dioksida tsirkoniia i mekhanicheskikh kharakteristik nitrída kremniia [Nanoceramics properties by the example of analysis of zirconium dioxide powders microstructure and silicium nitride mechanical characteristics]. Vestnik NovGU. Ser. Fiziko-matematicheskíe nauki – Vestnik NovSU. Issue: Physico-Mathematical Sciences, 2013, no. 73, vol. 2, pp. 113-117.
- Luk'ianova O.A., Sirota V.V., Krasil'nikov V.V., Selemenev V.F., Dokalov V.S., Altukhov A.Iu., Ageev E.V. Issledovanie struktury i svoistv keramiki na osnove nitrída kremniia s dobavleniem oksida magniia [Investigation of the structure and properties of ceramics based on silicon nitride with the addition of magnesium oxide]. Sbornik nauchnykh statei 2-i Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii "Fizika i tekhnologiia nanomaterialov i struktur" [Proc. 2nd Int. Sci. and Pract. Conf. "Physics and Technology of Nanomaterials and Structures"]. In 2 vols. Kursk, 2015, pp. 104-110.

References

- Meléndez-Martínez J., Domínguez-Rodríguez A. Creep of silicon nitride. Progress in Materials Science, 2004, vol. 49, no. 1, pp. 19-107.
- Peng H. Spark plasma sintering of Si₃N₄-based ceramics-sintering mechanism-tailoring microstructure-evaluating proper. Doctoral Dissertation: S-10691. Department of Inorganic Chemistry Stockholm University, Stockholm, Sweden, 2004.