

ПОВЕДЕНИЕ ПРИ СПЕКАНИИ И СВОЙСТВА РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ

© С. Н. Перевислов

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
E-mail: perevislov@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 августа 2020 г.
После доработки 28 октября 2020 г.
Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

Изучено влияние различных условий предварительного синтеза Si_3N_4 методом азотирования при температурах 1350 и 1400°C и дополнительного высокотемпературного спекания при 1800 и 1900°C на свойства реакционно-спеченного нитрида кремния. Образующийся при азотировании вторичный нитрид кремния ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) представляет собой игольчатые зерна, армирующие материал и придающие ему дополнительную механическую прочность. Исследована микроструктура и фазовый состав нитридкремниевых материалов при разном исходном соотношении кремния и нитрида кремния. Полученные материалы по механическим свойствам приближаются к жидкофазно-спеченному и горячепрессованному нитриду кремния.

Ключевые слова: нитрид кремния; процесс азотирования; реакционно-спеченные материалы; механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821020031

Среди керамических материалов, нашедших широкое применение в огнеупорной промышленности, черной и цветной металлургии, радиоэлектронике и других областях техники, в последние два десятилетия особым образом выделился новый класс материалов на основе нитрида кремния, получивший название конструкционная керамика [1]. Такие материалы характеризуются высокой прочностью, твердостью и термостойкостью, низкой плотностью, хорошей окислительной стойкостью и инертностью во многих агрессивных средах. В последние годы повысился интерес к нитридкремниевой керамике, связанный с возможностью эксплуатации изделий из нее при температурах до 1400°C [2, 3].

Одним из распространенных методов получения крупногабаритных изделий на основе нитрида кремния является реакционное спекание (процесс азотирования материала, содержащего частицы кремния) [4–6], такая керамика достигает высоких механических характеристик и отличается хорошей коррозионной стойкостью при меньшей температуре спекания и энергозатратах относительно метода горячего

прессования [7–9] и жидкофазного спекания [10, 11]. При реакционном спекании в среде азота композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$ реализуются следующие физико-химические процессы: образование на зернах первичного нитрида кремния ($\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{I}}$) при температуре выше 1300°C фазы вторичного нитрида кремния ($\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$) в результате взаимодействия кремния с газообразным N_2 , диффузия N_2 через слой образовавшегося $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$ на поверхности кремния, растворение азота в кремниевом расплаве с образованием вторичного нитрида ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), испарение Si и его взаимодействие с газообразным N_2 с образованием вторичного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [12].

Реакционно-спеченные материалы на основе нитрида кремния (RBSN) наряду с малым коэффициентом термического расширения, хорошей термостойкостью и сохранением прочности до высоких температур (1300–1400°C) характеризуются малой усадкой, что позволяет проводить механическую обработку материалов, а также получать спеченные изделия сложных геометрических форм и больших размеров. В последнее время большое внимание уде-

ляется дополнительному высокотемпературному спеканию, проводимому после реакционного спекания (азотирования) Si_3N_4 [4–6].

Таким образом, изучение влияния различных факторов, таких как образование вторичных фаз, наличие остаточного Si, присутствие микропор, на свойства RBSN-материалов, полученных при разных режимах процесса азотирования и последующего высокотемпературного спекания, является актуальной темой исследования.

Цель работы — получение плотных материалов на основе нитрида кремния методом реакционного спекания (азотирования) с последующим высокотемпературным спеканием, обладающих высокими механическими характеристиками.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали следующие материалы: Si (марки КР00, ООО «Ферролабс-групп»), смесь порошков Si_3N_4 , содержащие фазы $\alpha:\beta = 1:2$, содержание кислорода 0.7–1.0 мас% (ООО «Плазмотерм», $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ марки А — удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ марки Т20 — $S_{\text{уд}} = 3\text{--}5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), Al_2O_3 (ООО «Плазмотерм», чистота >99.5%, удельная поверхность 7–10 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и Y_2O_3 (ООО «Плазмотерм», чистота >99.99%, удельная поверхность 4 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Кусковой кремний дробили в установке КИД-60 с последующим измельчением крупки в планетарной мельнице до размера $d_{0.5} = 1\text{--}2 \text{ мкм}$. Микрофотография исходного порошка Si после измельчения представлена на рис. 1.

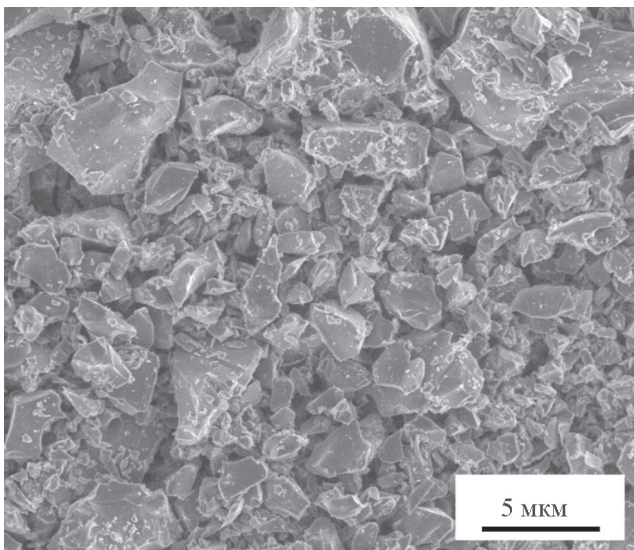


Рис. 1. Микрофотография измельченного порошка Si.

Для получения материалов методом реакционного спекания выбрано 4 состава с соотношением компонентов Si: Si_3N_4 1:0 (SN0), 2:1 (SN1), 1:2 (SN2), 1:3 (SN3). Исходные порошки Si и Si_3N_4 перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч в среде изопропилового спирта с мелющими телами из спеченного Si_3N_4 . Одновременно в состав шихтовой смеси добавляли Y_2O_3 и Al_2O_3 в соотношении 3:5 в количестве 5 об%, используемые в качестве добавки для высокотемпературного спекания. Суспензию сушили при температуре 110°C в течение 5 ч в вакууме, порошок пластифицировали 2%-ным водным раствором полиэтиленгликоля и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 315 мкм. Методом полусухого формования прессовали образцы размером 5 × 5 × 50 мм при давлении 100 МПа.

Процесс азотирования образцов проводили в печи сопротивления при непрерывном потоке азота со скоростью 1 л·мин⁻¹ при температурах 1350°C в течение 10 ч и 1400°C в течение 8 ч. Дополнительное высокотемпературное спекание азотированных образцов на основе Si_3N_4 проводили в печи сопротивления марки ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 при температуре 1800 и 1900°C с выдержкой в течение 6 ч в среде N_2 под давлением 0.02 и 0.1 МПа. Образцы при спекании укладывали в графитовые тигли на подложки из $\text{BN}_{\text{гекс}}$. Образцы полностью засыпали смесью порошков $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{BN}_{\text{гекс}}:\text{AlN}$ в соотношении 1:0.5:0.25. Степень азотирования определяли из рассчитанного прироста массы по реакции



Линейную усадку (U) рассчитывали исходя из определения размеров образцов после процессов азотирования и высокотемпературного спекания. Плотность (ρ) азотированных и спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Теоретическую плотность ($\rho_{\text{теор}}$) спеченных RBSN-материалов оценивали из расчета условного состава 95 об% Si_3N_4 и 5 об% ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$) по правилу смесей. Относительную плотность ($\rho_{\text{отн}}$) вычисляли из соотношения $(\rho/\rho_{\text{теор}}) \cdot 100\%$.

Рентгенофазовый анализ азотированных и спеченных материалов проводили с отшлифованной поверхности образцов на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с CuK_α -излучением и Ni-фильтром. Количественный анализ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ азотированных продуктов проводили с использованием программы Crystallographica Search-Match. Микроструктуры азотированных и спеченных материалов исследовали с

помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3 SBH. Перед исследованием микроструктуры поверхность образцов покрывали слоем углерода толщиной 30 нм. Предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) определяли на разрывной машине Shimadzu AGS-X-300kN. Модуль упругости (E) определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130. Твердость по Виккерсу (HV) определяли методом индентирования на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0.7 кг, критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{1C}) рассчитывали на основе измерений длины трещин (a), исходящих из угла отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке (P), по формуле

$$K_{1C} = 0.073Pa^{1/2}/a^2. \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Из-за высокой степени ковалентности химической связи в нитриде кремния получить плотные образцы на основе Si_3N_4 можно только при реализации механизма жидкофазного спекания [13]. В качестве спекающих добавок, образующих жидкую фазу, используют оксиды Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Eu_2O_3 , Ln_2O_3 и др., как индивидуальные, так и в виде двух-, трехкомпонентных эвтектических смесей.

Согласно [14], механизм жидкофазного спекания нитрида кремния с оксидами (включающими Al_2O_3) может состоять из следующих стадий: уплотнение частиц по твердофазному механизму спекания; образование легкоплавких силикатов и стекло; перераспределение частиц Si_3N_4 в присутствии жидкой

силикатной фазы; взаимодействие α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 с силикатным расплавом на межфазной границе; образование на поверхности частиц Si_3N_4 пленки оксинитрида (Si, Al), представляющего собой твердый раствор нитрида кремния в оксиде; рост зерен β - Si_3N_4 в результате $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода. Образующаяся на поверхности частиц Si_3N_4 фаза называется «сиалон» (SiAlON).

В процессе реакционного спекания происходит частичное азотирование кремния с образованием β - Si_3N_4 . Рост зерен вторичного нитрида кремния происходит в межзеренном пространстве первичных частиц $Si_3N_4^I$ до максимального заполнения пор фазой $Si_3N_4^{II}$ (для материалов SN1–SN3). В материале SN0 (не содержащем до реакционного спекания частиц нитрида кремния) на поверхности образцов при азотировании образуется слой вторичного нитрида кремния, уменьшающий скорость диффузии азота в объем материала. Количество образовавшегося после реакционного спекания вторичного β - Si_3N_4 в материалах SN0 минимальное, что подтверждается значительной пористостью (38.2% при температуре 1350°C) (табл. 1). После реакционного спекания материал является более плотным, что связано с образованием вторичного нитрида кремния и частичным заполнением пор, это объясняет его малую усадку ($V < 1.5\%$). Содержание β - Si_3N_4 увеличивается в процессе реакционного спекания при условии, что для исходных материалов (составы SN1–SN3) отношение $\beta/(\alpha + \beta) = 0.667$. Это означает, что помимо образования вторичного нитрида кремния также происходит фазовое превращение $\alpha \rightarrow \beta$ - Si_3N_4 (при температуре выше 1300°C), скорее всего из-за образования жидкой фазы,

Таблица 1

Характеристики прессованных заготовок и реакционно-спеченных Si_3N_4 -материалов

Состав	Свойства прессованных материалов		Температура азотирования, °C	Свойства материалов после процесса азотирования				
	кажущаяся плотность ρ , г·см ⁻³	относительная плотность $\rho_{отн}$, %		$\beta/(\alpha + \beta)$, мас%	кажущаяся плотность ρ , г·см ⁻³	относительная плотность $\rho_{отн}$, %	усадка U , %	пористость Π , %
SN0	1.28	54.9	1350	—	1.44	61.5	1.16	38.2
			1400	—	1.48	63.4	1.31	36.3
SN1	1.51	57.6	1350	0.912	1.71	65.2	1.23	34.5
			1400	0.935	1.77	67.6	1.49	32.1
SN2	1.75	60.2	1350	0.793	2.09	71.8	1.08	27.9
			1400	0.817	2.15	74.1	1.21	25.7
SN3	1.87	62.7	1350	0.768	2.04	68.4	0.87	31.2
			1400	0.784	2.10	70.4	0.96	29.3

соответственно эвтектическая температура в системе $\text{SiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ должна быть менее 1350°C .

Степень азотирования и плотность синтезированных материалов увеличиваются, а открытая пористость уменьшается с повышением температуры с 1350 до 1400°C . На дифрактограммах материалов SN2 и SN3 не обнаружено пиков Si, что свидетельствует о полном азотировании при реакционном спекании. Материалы SN0 и SN1 содержат большое количество Si в исходном составе, который даже при 1400°C не полностью азотируется до $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$. При температуре 1350°C вследствие меньшей степени азотирования количество остаточного Si в реакционно-спеченных материалах SN0 и SN1 еще больше. При азотировании кремния в процессе реакционного спекания формируются зерна $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$ игольчатой формы, которые плотно закрывают все каналы диффузии азота в объем материала, поэтому для материалов SN0 и SN1 характерна плотная структура поверхностного слоя и высокая пористость в объеме (закрытая пористость).

Основу материала составляет фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с небольшим количеством низкотемпературной фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. На дифрактограмме виден пик Si, интенсивность которого уменьшается при повышении температуры реакционного спекания до 1400°C (рис. 2). В материале начинает образовываться фаза SiAlON , но из-за малого содержания исходного Al_2O_3 интенсивность ее пиков на дифрактограмме низкая. Можно

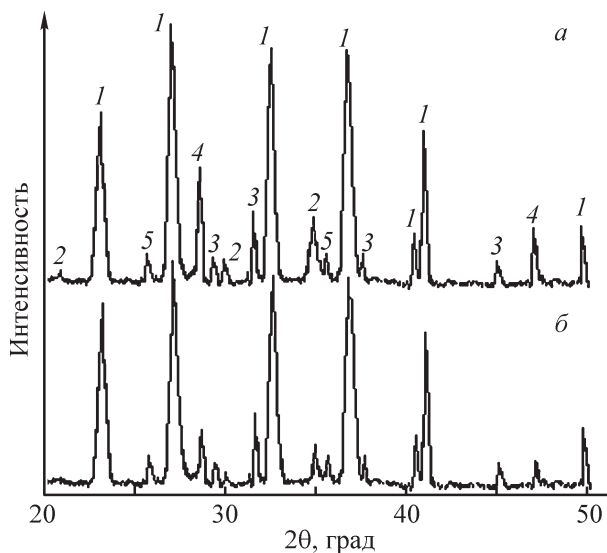


Рис. 2. Рентгенофазовые дифрактограммы реакционно-спеченного Si_3N_4 (SN1) при 1350°C , 10 ч (а), 1400°C , 8 ч (б).

1 — $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 2 — $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 3 — $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$, 4 — Si, 5 — SiAlON .

предположить, что технологическая засыпка положительно влияет на процессы азотирования кремния, перекристаллизацию $\alpha \rightarrow \beta$ фазы нитрида кремния, а следовательно, оказывает влияние и на процессы спекания и уплотнения материалов. Образование кристаллической фазы $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ объясняется реакцией, протекающей при температуре 1350°C :



Большое количество фазы $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ в материалах SN0 и SN1 (рис. 2) связано скорее всего с неполным прохождением реакции азотирования, даже при температуре 1400°C , и большим содержанием остаточного Si.

Небольшое количество остаточного кремния ($\text{Si}_{\text{ост}}$) всегда существует в полностью азотированных материалах, он может быть обнаружен, например, методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа [15]. Присутствие в материале $\text{Si}_{\text{ост}}$ поддерживает высокую активность кремния в фазе вторичного нитрида кремния, через которую происходит массоперенос, в процессе спекания при низком давлении N_2 . Также наличие $\text{Si}_{\text{ост}}$ должно дополнительно подавлять разложение Si_3N_4 , уменьшая равновесное парциальное давление N_2 . Поскольку растворимость азота в жидком Si довольно высока, он способствует быстрой диффузии N_2 и образованию вторичного $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ по реакции жидкость–газ во время процесса азотирования [16]. Следует подчеркнуть, что слишком большое количество остаточного Si нежелательно для высокотемпературного спекания, поскольку из-за плохой смачиваемости частиц Si_3N_4 жидким Si капли расплавленного кремния коагулируют и могут выдавливаться из материала по каналам с открытыми порами [17]. Также слишком большое количество $\text{Si}_{\text{ост}}$ в реакционно-спеченном Si_3N_4 приводит к снижению его механических характеристик [6–8].

При повышении температуры спекания возрастает скорость взаимодействия Si с N_2 с образованием $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$, что способствует получению более плотного материала (табл. 1). Уменьшение длительности спекания (до 8 ч) не влияет на уплотнение Si_3N_4 -материала при условии повышения конечной температуры реакционного спекания до 1400°C .

Зерна Si_3N_4 остаются мелкими и равноосными, практически не изменяя исходного размера (рис. 3). В процессе спекания путем кристаллизации из газовой фазы через жидкий кремний на зернах первичного нитрида кремния происходит рост зерен вторичного нитрида $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$, размер которых

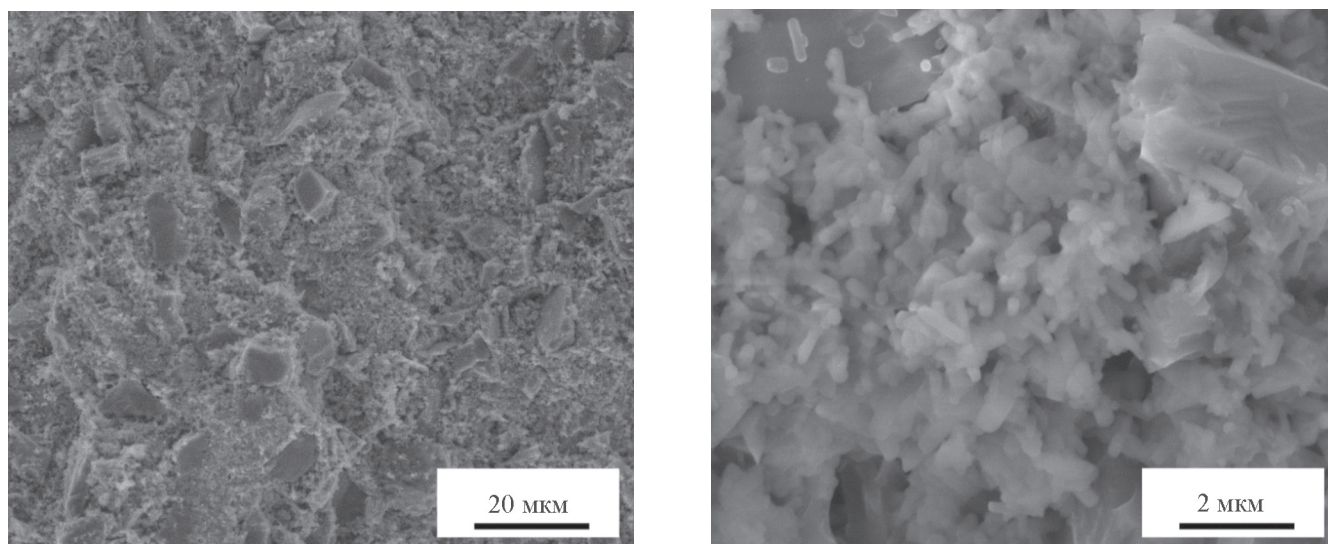


Рис. 3. Фрактограммы материала SN1, спекенного при температуре 1350°C в течение 10 ч.

$d:l = (0.2-0.3):(0.8-1.2)$ мкм. Образующийся $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$ скрепляет и армирует материал, повышая его механическую прочность. Помимо микропор (<1 мкм) в материале присутствуют также макропоры (>1 мкм) размером до 2–3 мкм. Как показано в работе [8], размер макропор зависит от исходного размера частиц порошка Si.

В стандартных реакционно-спекенных материалах образование вторичного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ связано с газофазной реакцией между Si и азотом по механизму испарение–конденсация (аналогичному процессу химического осаждения из газовой фазы) [8, 9]. Образующаяся фаза $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ оседает на поверхность исходных частиц нитрида кремния, заполняя малые поры и увеличивая размер крупных пор. Поскольку реакция азотирования является сильноэкзотермической, во время процесса азотирования могут возникать большие температурные градиенты, сопровождающиеся локальным повышением температуры до 1500–1600°C [18]. Поэтому характерные газофазные процессы между Si (температура плавления которого 1410°C) и азотом могут протекать даже при температуре азотирования 1350°C.

При высоком давлении N_2 (0.1 МПа) увеличивается скорость диффузии газа, что приводит к получению более плотных материалов (большому количеству фазы $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$) (рис. 4). Скорость диссоциации нитрида кремния при температуре 1900°C достаточно высокая, что приводит к дополнительной пористости материалов, спекенных при нормальном (0.02 МПа) давлении N_2 . Большее давление N_2 (0.1 МПа) минимизирует диссоциацию Si_3N_4 , увеличивая его конечную плотность (рис. 4). Достичь высокой плотности

(более 98.0% от теоретической) можно при дополнительном высокотемпературном спекании при 1800°C.

На фотографиях микроструктуры четко видно образование более плотного материала ($\rho_{\text{отн}} = 98.2\%$), спекенного при 1800°C (рис. 5, а), в сравнении с материалом, спекенным при температуре 1900°C (рис. 5, б), характеризующимся высокой пористостью из-за частичной диссоциации Si_3N_4 . Микроструктура SN1-материалов представлена зернами нитрида кремния (серая фаза), оксинитридом иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ (светлые вкрапления) и порами (рис. 5, в). Визуально

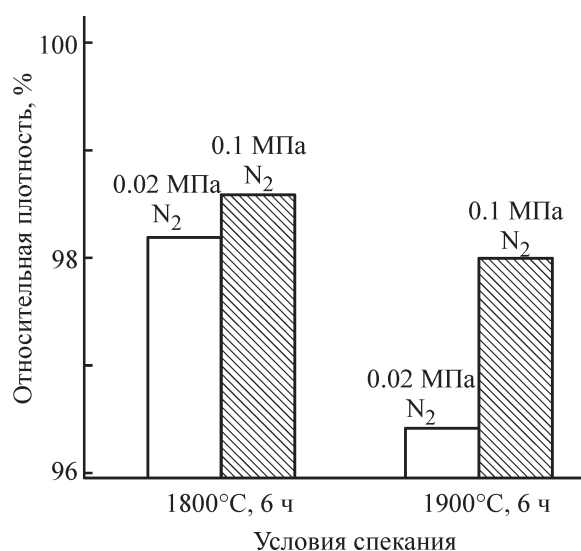


Рис. 4. Гистограмма плотности спекенных N1-материалов при 1800 и 1900°C в течение 6 ч в среде N_2 под давлением 0.02 и 0.1 МПа (реакционное спекание при 1350°C в течение 10 ч).

большее количество пор объясняется частичным отрывом зерен нитрида кремния от материала при разрезке образцов и дальнейшей их шлифовке в местах малого содержания скрепляющей оксинитридной фазы.

Значения плотности и пористости спеченных материалов определяют их упругие и механические свойства (модуль упругости E , прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1C}) (табл. 2, 3).

Модуль упругости реакционно-спеченных материалов зависит от дефектов структуры (пор, микротрещин и др.), а также от количества вводимых оксидов, имеющих более низкий модуль упругости. Проведение процесса азотирования при 1400°C , давлении N_2 0.1 МПа способствует получению более плотных материалов при дальнейшем спекании (1800°C), которые характеризуются высоким модулем упругости, напротив, при равных условиях процесса

азотирования, но повышенной температуре спекания (1900°C) модуль упругости материалов снижается (табл. 2) из-за увеличения пористости. Данные зависимости характерны и для показателей прочности. Более плотные реакционно-спеченные материалы достигают высокой прочности при изгибе (табл. 2). Максимальная прочность материала SN1 достигнута на образцах, азотированных при температуре 1400°C в течение 8 ч и дополнительно спеченных при 1800°C при давлении N_2 (0.1 МПа) в течение 6 ч, — $\sigma_{\text{изг}} = 480 \pm 10$ МПа.

Критический коэффициент интенсивности напряжений и твердость по Виккерсу измерены на плотных материалах всех составов, азотированных при температуре 1400°C в течение 8 ч и дополнительно спеченных при 1800°C , давлении N_2 — 0.1 МПа, в течение 6 ч (табл. 3).

Трещины в материале распространяются по интеркристаллитному механизму, огибая зерна нитрида

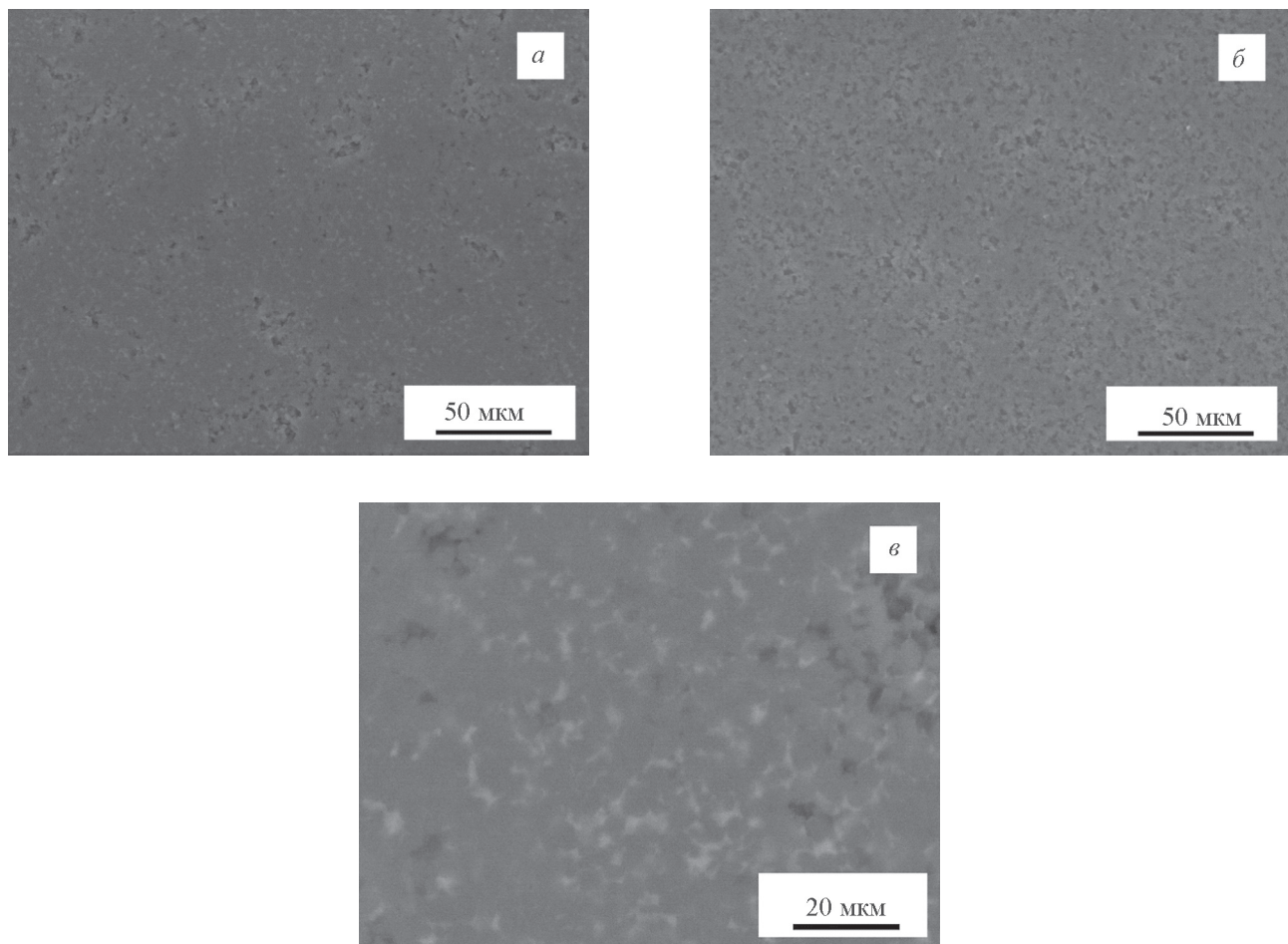


Рис. 5. Микроструктуры SN1-материалов, спеченных при температуре 1800 (а, в) и 1900°C (б) в течение 6 ч при нормальном давлении N_2 (0.02 МПа).

Серая фаза — зерна нитрида кремния, светлая фаза — оксинитрид иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$.

Таблица 2
Физико-механические свойства SN1-материалов, спеченных при разной температуре

Температура азотирования, °С	Температура дополнительного спекания, °С	Давление газа (N ₂), МПа	Плотность $\rho \pm 0.01$, г·см ⁻³	Пористость $P \pm 0.1$, %	Модуль упругости $E \pm 5$, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа
1350	1800	0.2	3.19	1.8	265	435
		1.0	3.20	1.3	278	463
	1900	0.2	3.13	3.5	231	428
		1.0	3.18	2.0	261	441
1400	1800	0.2	3.20	1.5	275	442
		1.0	3.21	1.2	290	480
	1900	0.2	3.14	3.3	245	413
		1.0	3.19	1.8	271	429

кремния. При увеличении количества игольчатых зерен нитрида кремния (рис. 3, б) в структуре материала путь трещины возрастает, что характеризует большую трещиностойкость материала, соответственно увеличивается значение критического коэффициента интенсивности напряжений. Аналогичная тенденция характерна для реакционно-спеченных карбида кремния [19] и карбида бора [20]. Максимальное значение K_{1C} достигается на материале SN1, имеющем большое количество кремния в исходном составе, который в процессе азотирования, превращаясь в Si₃N₄^{II}, армирует материал, придавая ему высокую стойкость к распространению трещин (табл. 3).

Твердость Si₃N₄-материала зависит от твердостей входящих в него фаз (Si₃N₄^I, Si₃N₄^{II}, Si_{ост}, Y₂Si₃N₄O₃, SiAlON, поры), поэтому у материалов с большим содержанием остаточного кремния или значительной пористостью (реакционно-спеченный нитрид кремния SN0 и SN3) уровень твердости снижается (табл. 3).

Спекание под большим давлением газа (0.1 МПа) для всех материалов приводит к небольшому увеличению усадки при спекании (до 2.5–3.0%), но характеризуется снижением потери массы по сравнению

со спеканием при малом давлении газа (0.02 МПа). Как правило, потеря массы при реакционном спекании нитрида кремния вызвана разложением Si₃N₄ (при температуре выше 1800°C), а также взаимодействием его с кислородсодержащими соединениями (Y₂Si₃N₄O₃, SiO₂, SiAlON) с образованием газообразного SiO. Спекание в условиях высокого давления N₂ может подавить диссоциацию нитрида кремния [21]. Потеря массы материалов SN0 и SN1 низкая при уменьшении степени азотирования. По сравнению с жидкофазно-спеченными (SSN) [22–24] и горячепрессованными (HPSN) [25, 26] Si₃N₄-материалами (табл. 4) полученные в работе материалы показывают меньшую усадку при спекании.

Основной особенностью реакционно-спеченных нитридкремниевых материалов является возможность использования крупных исходных порошков нитрида кремния, лучшая обрабатываемость и соответственно возможность получать изделия сложной формы и крупных габаритных размеров, а также использования минимального количества спекающих добавок при условии высоких механических характеристик (табл. 2, 3).

Таблица 3
Механические свойства реакционно-спеченных нитридкремниевых материалов

Материал	Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0.1$, %	Критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{1C} \pm 0.2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0.1$, ГПа
SN0	97.7	4.4	16.7
SN1	98.7	5.3	17.5
SN2	98.8	5.0	17.8
SN3	98.3	4.9	17.1

Таблица 4
Физико-механические свойства различных материалов на основе нитрида кремния

Материал	Температура спекания, °С	Количество спекающей добавки ($Y_2O_3-Al_2O_3$), об%	Плотность $\rho \pm 0.01$, г·см ⁻³	Пористость $\Pi \pm 0.1$, %	Модуль упругости $E \pm 5$, МПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа
SN1	1800	5	3.20	1.5	275	432
SN2	1800	5	3.22	1.2	280	457
SSN	1780	15	3.20	2.5	260	520
HPSN	1750	5	3.25	1.0	290	650

Выводы

В работе изучено влияние параметров термообработки реакционно-спеченного нитрида кремния, таких как температура и давление газа (N_2), на микроструктуру, фазовый состав и физико-механические характеристики. Показано, что зерна вторичного нитрида кремния ($\beta-Si_3N_4$), образующиеся при азотировании, имеют игольчатую структуру, армирующую материал и придающую ему дополнительную механическую прочность. Большое количество кремния, вводимого в материал, способствует образованию плотного $Si_3N_4^{II}$ в поверхностном слое, который тормозит диффузию азота в объем материала, что приводит к значительной объемной пористости. Остаточный кремний способствует диффузионным процессам, однако большое его количество негативно влияет на механические характеристики реакционно-спеченного нитрида кремния. Время реакционного спекания (процесса азотирования) оказывает меньшее влияние на уплотнение, чем температура, при повышении которой ускоряются диффузионные процессы и увеличивается степень азотирования материала. Дополнительное спекание при температуре 1900°С сопровождается интенсивной диссоциацией нитрида кремния, которая частично подавляется спеканием при высоком давлении газа N_2 , тем не менее оптимальным является спекание при 1800°С. Полученные реакционно-спеченные нитридкремниевые материалы достигают высоких механических характеристик при значительно меньших технологических затратах по сравнению со стандартными горячепрессованными материалами на основе нитрида кремния.

Благодарности

Оборудование частично предоставлено «Инжиниринговым центром» СПбГТИ(ТУ).

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Перевислов Сергей Николаевич, д.т.н., с.н.с. лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7184-3182>

Список литературы

- [1] Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA. UK, Worcester, 2011. P. 20–150.
- [2] Zhu X., Zhou Y., Hirao K. Post-densification behavior of reaction-bonded silicon nitride (RBSN): Effect of various characteristics of RBSN // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. N 18. P. 5785–5797. <https://doi.org/10.1023/B:JMSS.0000040090.33370.66>
- [3] Klemm H. Silicon nitride for high-temperature applications // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. N 6. P. 1501–1522. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03839.x>
- [4] Park J. S., Lee H. J., Ryu S. S., Lee S. M., Hwang H. J., Han Y. S. Optimization of binder burnout for reaction bonded Si_3N_4 substrate fabrication by tape casting method // J. Korean Ceram. Soc. 2015. V. 52. N 6. P. 435–440. <https://doi.org/10.4191/kcers.2015.52.6.435>
- [5] Zhou Y., Hyuga H., Kusano D., Yoshizawa Y.I., Ohji T., Hirao K. Development of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics // J. Asian Ceram. Soc. 2015. V. 3. N 3. P. 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.03.003>
- [6] Lee S. H., Cho C. R., Park Y. J., Ko J. W., Kim H. D., Lin H. T., Becher P. Densification of reaction bonded silicon nitride with the addition of fine Si powder-effects on the sinterability and mechanical properties // J. Korean Ceram. Soc. 2013. V. 50. N 3. P. 218–225. <https://doi.org/10.4191/kcers.2013.50.3.218>

- [7] Li W., Wu Y., Huang R., Ye S., Lin H. T. Effect of Si addition on the mechanical and thermal properties of sintered reaction bonded silicon nitride // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. N 15. P. 4491–4496. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.029>
- [8] Yao D., Xia Y., Zuo K. H., Jiang D., Günster J., Zeng Y. P., Heinrich J. G. The effect of fabrication parameters on the mechanical properties of sintered reaction bonded porous Si₃N₄ ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. N 15. P. 3461–3467. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.018>
- [9] Park Y. J., Park M. J., Kim J. M., Lee J. W., Ko J. W., Kim H. D. Sintered reaction-bonded silicon nitrides with high thermal conductivity: The effect of the starting Si powder and Si₃N₄ diluents // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. N 5. P. 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.040>
- [10] Перевислов С. Н., Несмелов Д. Д. Свойства композиционной керамики на основе SiC и Si₃N₄ с наноразмерной составляющей // Стекло и керамика. 2016. № 7. С. 15–17 [Perevislov S. N., Nesmelov D. D. Properties of SiC and Si₃N₄ based composite ceramic with nanosize component // Glass Ceram. 2016. V. 73. N 7–8. P. 249–252. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9867-y>]
- [11] Lysenkov A. S., Ivicheva S. N., Titov D. D., Kargin Y. F., Kim K. A., Frolova M. G., Melnikova I. S. Silicon nitride ceramics with light-melting sintering additive in CaO–TiO₂ system // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. IOP Publ. 2019. V. 525. N 1. P. 012080. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012080>
- [12] Lukianova O. A., Khmara A. N., Perevislov S. N., Kolesnikov D. A., Krasilnikov V. V. Electrical resistivity of silicon nitride produced by various methods // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 7. P. 9497–9501. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.198>
- [13] Golla B. R., Ko J. W., Kim J. M., Kim H. D. Effect of particle size and oxygen content of Si on processing, microstructure and thermal conductivity of sintered reaction bonded Si₃N₄ // J. Alloys Compd. 2014. V. 595. P. 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.131>
- [14] Перевислов С. Н. Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками // Стекло и керамика. 2013. № 7. С. 34–38 [Perevislov S. N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives // Glass Ceram. 2013. V. 70. N 7–8. P. 265–268. <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9557-y>].
- [15] Imashuku S., Imanishi A., Kawai J. Development of miniaturized electron probe X-ray microanalyzer // Anal. Chem. 2011. V. 83. N 22. P. 8363–8365. <https://doi.org/10.1021/ac201958d>
- [16] Chowdhury C., Datta A. Silicon-doped nitrogen-coordinated graphene as electrocatalyst for oxygen reduction reaction // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. N 48. P. 27233–27240. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09203>
- [17] Brynjulfssen I., Bakken A., Tangstad M., Arnberg L. Influence of oxidation on the wetting behavior of liquid silicon on Si₃N₄-coated substrates // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. N 16–17. P. 2404–2410. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.05.006>
- [18] Jin X., Xing P., Zhuang Y., Kong J., Jiang S., Wei D. Effect of Si₃N₄ diluent on direct nitridation of silicon powder // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 8. P. 10943–10950. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.175>
- [19] Несмелов Д. Д., Перевислов С. Н. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора и карбида кремния (обзор) // Стекло и керамика. 2014. № 9. С. 14–21 [Nesmelov D. D., Perevislov S. N. Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide // Glass Ceram. 2015. V. 71. N 9–10. P. 313–319. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9677-7>].
- [20] Перевислов С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора // Новые огнеуп. 2019. № 3. С. 49–54. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-3-49-54> [Perevislov S. N. Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 60. N 2. P. 168–173. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00330-0>].
- [21] Lange F. F. Liquid-phase sintering: Are liquids squeezed out from between compressed particles? // Commun. Am. Ceram. Soc. 1982. V. 65. N 2. P. 23. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10373.x>
- [22] Berroth K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations // Adv. Sci. Technol. — Trans Tech Publications Ltd. 2010. V. 65. P. 70–77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.65.70>
- [23] Becher P. F., Shibata N., Painter G. S., Averill F., Van Benthem K., Lin H. T., Waters S. B. Observations on the influence of secondary Me oxide additives (Me = Si, Al, Mg) on the microstructural evolution and mechanical behavior of silicon nitride ceramics containing Re₂O₃ (Re = La, Gd, Lu) // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. N 2. P. 570–580. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03435.x>
- [24] Guo W. M., Wu L. X., Ma T., You Y., Lin H. T. Rapid fabrication of Si₃N₄ ceramics by reaction-bonding and pressureless sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. N 16. P. 3919–3924. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.007>
- [25] Каргин Ю. Ф., Лысенков А. С., Ивичева С. Н., Захаров А. И., Попова Н. А., Солнцев К. А. Микроструктура и свойства керамики из нитрида кремния с добавками алюмината кальция // Неорган. мате-

- риалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892–896 [*Kargin Y. F., Lysenkov A. S., Ivicheva S. N., Zakharov A. I., Popova N. A., Solntsev K. A.* Microstructure and properties of silicon nitride ceramics with calcium aluminate additions // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. N 7. P. 799–803. <https://doi.org/10.1134/S0020168510070204>].
- [26] *Jiang Q. G., Guo W. M., Liu W., Gu S. X., Cheng L. X., Liu J., Zhou M. P., Wu S. H.* Influence of powder characteristics on hot-pressed Si_3N_4 ceramics // *Sci. Sinter.* 2017. V. 49. N 1. P. 81–89. <https://doi.org/0.2298/SOS1701081J>
-