

06.5

Фазовая однородность керамических материалов на основе Si_3N_4 , изготовленных методом электроимпульсного плазменного спекания

© П.Д. Дрожилкин, К.Е. Сметанина, Л.С. Алексеева, М.С. Болдин, М.М. Востоков,
К.О. Каразанов, А.А. Мурашов, П.В. Андреев

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия
E-mail: andreev@phys.unn.ru

Поступило в Редакцию 29 декабря 2021 г.
В окончательной редакции 3 февраля 2022 г.
Принято к публикации 3 февраля 2022 г.

Методом послонного рентгенофазового анализа исследуются керамики, полученные электроимпульсным плазменным спеканием порошковых композиций на основе Si_3N_4 . Продемонстрирован эффект диффузии углерода в поверхностные слои спекаемой керамики с графитовой пресс-формы. Показана однородность фазового состава керамики по глубине образца. На основе этого сделан вывод о равномерном распределении температурного поля внутри спекаемого образца.

Ключевые слова: нитрид кремния, керамика, электроимпульсное плазменное спекание, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.08.52358.19122

Керамика на основе нитрида кремния (Si_3N_4) обладает высокими физико-механическими характеристиками: прочностью, твердостью, а также коррозионной стойкостью и тугоплавкостью [1].

Из-за ковалентной природы связей в Si_3N_4 диффузионные процессы при спекании малоинтенсивны, поэтому получение керамик из чистого Si_3N_4 затруднено [2]. Для решения данной проблемы применяются спекающие добавки различного состава, например система $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [3]. В процессе спекания фаза $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ растворяется в фазе спекающей добавки, а затем кристаллизуется в форме $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Интенсивностью этого перехода можно управлять, изменяя долю и состав спекающей добавки, а также условия спекания [4].

Для получения мелкозернистых керамик становится более популярным метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) [5]. Высокая скорость нагрева провоцирует перегрев поверхности и появление температурного градиента внутри заготовки, что может привести к неоднородному протеканию процесса спекания. Было показано, что в процессе ЭИПС может происходить интенсивная диффузия углерода с графитовых деталей пресс-формы в глубь образца, что приводит к появлению углеродсодержащих фаз вблизи поверхности образца [6,7].

Цель настоящей работы состоит в исследовании однородности фазового состава керамик на основе Si_3N_4 , спеченных при различных температурах. Наличие фазовой неоднородности позволит сделать вывод о присутствии температурного градиента внутри керамической заготовки в процессе спекания и влиянии диффузии углерода с графитовых деталей пресс-формы.

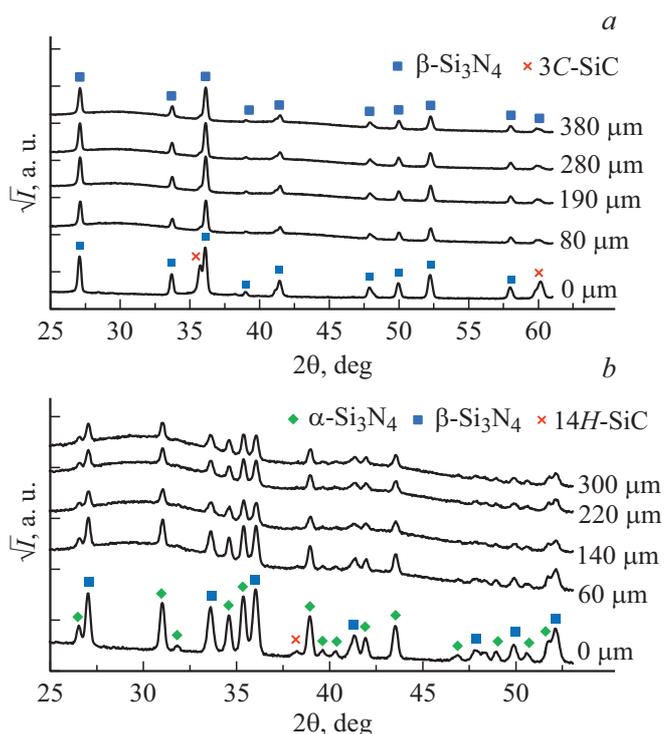
В качестве исходного материала выступал промышленный порошок Si_3N_4 (чистота 99.6%, 90 wt% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ + 10 mass% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, дисперсность $< 5 \mu\text{m}$, Alfa Aesar, Германия). Спекающая добавка $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (в мольном соотношении 3:5) была внесена в исходный порошок Si_3N_4 в форме прекурсора в количестве 5 и 10 mass% (образцы № 1 и 2 соответственно) в пересчете на оксид [8].

Спекание порошковых смесей осуществлялось на установке Dr. Sinter model SPS-625 (SPS Syntex, Япония) в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 12 mm. Скорость нагрева до температур спекания 1880 и 1710°C для образцов № 1 и 2 соответственно составляла 100°C/min. Величина приложенного одноосного напряжения составляла 70 МПа. Относительная плотность керамических образцов, измеренная методом Архимеда, была равна 99 и 96% соответственно.

Исследования микроструктуры керамик проводились на микроскопе JEOL JSM-6490. В микроструктуре образца № 1 явно различимы вытянутые зерна β -фазы Si_3N_4 до 5 μm в длину. В тройных стыках зерен видны поры размером не более 0.1 μm .

В микроструктуре образца № 2 кроме вытянутых зерен фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ присутствуют равноосные зерна, вероятно, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Между зернами различима фаза спекающей добавки толщиной $\sim 0.1\text{--}0.2 \mu\text{m}$, а также поры размером до 0.5 μm .

Начальная высота образцов составляла 4 mm. Поверхность спеченных образцов подвергалась последовательной механической шлифовке алмазными дисками на станке Struers Secotom-10. Контроль высоты образцов проводился с помощью микрометра.



Участки дифрактограмм образцов № 1 (a) и 2 (b) в зависимости от толщины удаленного слоя.

Рентгенодифракционные эксперименты проводились на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Условия съемки были следующими: геометрия Брэгга–Брентано, „режим широкой щели“, диапазон углов $2\theta = 15\text{--}70^\circ$, шаг сканирования 0.04° , время экспозиции 2 с.

Согласно проведенным оценкам, ослабление интенсивности рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ в Si_3N_4 в e раз происходит на глубине около $40 \mu\text{m}$. Толщина удаленного слоя на каждом этапе составляла не менее $60 \mu\text{m}$ для того, чтобы можно было исследовать слой, который заведомо не вносил вклад в результат на предыдущем этапе.

Качественный фазовый анализ проводился в ПО Diffraс.EVA (Bruker, Германия) с использованием данных банка PDF-2 (2012). Количественный фазовый анализ выполнялся методом Ритвельда в ПО Diffraс.TOPAS (Bruker, Германия) с использованием cif-файлов банка ICSD (2016): N 16752 ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), 8263 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), 28895 (3C-SiC), 42859 (14H-SiC). Абсолютная погрешность определения массовой доли фаз для обоих образцов методом Ритвельда не превышает 1 mass% (по предварительным экспериментам).

На рисунке представлены результаты послойного рентгенодифракционного исследования образцов № 1 и 2 в зависимости от толщины удаленного с их поверхности слоя. Первый эксперимент ($0 \mu\text{m}$) выполнен для поверхности керамики без механической обработки.

Фазовый состав поверхности образца № 1 (см. рисунок, a): 77 mass% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (PDF N 01-071-0623) и 23 mass% 3C-SiC (PDF # 01-073-1665). Причиной образования фазы SiC на поверхности образца № 1 является диффузия углерода в глубь спекаемого образца из-за прямого контакта с пресс-формой. Наличие кремния на поверхности образца связано с перегревом поверхности. Такой перегрев привел к частичному разложению Si_3N_4 до Si с выделением азота. Известно, что разложение Si_3N_4 возможно начиная с $T > 1600^\circ\text{C}$ [2]. В нижележащих слоях обнаруживается только кристаллическая фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Из анализа дифрактограмм образца № 2 (см. рисунок, b) следует, что на необработанной поверхности кроме пиков фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ присутствуют пики, характеризующие фазу $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (PDF N 01-071-6479), которая не перешла в β -фазу из-за меньшей температуры спекания. На поверхности также обнаружена фаза 14H-SiC (PDF N 01-089-2215).

Фазовый состав поверхности образца № 2: 54 mass% $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 42 mass% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и 4 mass% SiC. На глубине $60 \mu\text{m}$ массовые доли α - и β -фаз Si_3N_4 равны 56 и 42 mass% соответственно. Также на этой глубине обнаруживается пик SiC (2 mass%). В более глубоких слоях в образце № 2 массовые доли фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ не изменяются в пределах погрешности и составляют 57 и 43 mass% соответственно.

Сохранение фазового состава керамик позволяет говорить о равномерном распределении спекающей добавки и температуры по объему образцов начиная с глубины, не превышающей $140 \mu\text{m}$.

Таким образом, в работе продемонстрировано, что при электроимпульсном плазменном спекании порошка Si_3N_4 может происходить диффузия углерода с графитовой пресс-формы, в которой спекается порошок, в поверхностные слои спекаемой керамики (менее $80\text{--}140 \mu\text{m}$). Наличие кремния на поверхности образца подтверждает перегрев поверхности. Начиная с глубины порядка $80 \mu\text{m}$ слои керамик характеризуются однородностью соотношения фаз α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в пределах погрешности, что позволяет сделать вывод об однородности распределения температуры внутри образца.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых российских ученых № МК-4584.2021.1.3.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L. Cao, Z. Wang, Z. Yin, K. Liu, J. Yuan, Mater. Sci. Eng. A, **731**, 595 (2018). DOI: 10.1016/j.msea.2018.06.093

- [2] В.С. Урбанович, В.С. Нисс, С.В. Григорьев, P. Klimczyk, L. Jaworska, S. Cygan, Л.В. Судник, Т.Д. Маликина, *Физика и техника высоких давлений*, **27** (2), 108 (2017).
- [3] J. Zhang, W. Wang, F. Sun, W. Zhang, B. Li, M. Zhang, *Process. Appl. Ceram.*, **15** (3), 279 (2021). DOI: 10.2298/PAC2103297Z
- [4] H. Mandal, D.P. Thompson, K.H. Jack, *Key Eng. Mater.*, **159-160**, 1 (1995). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.159-160.1
- [5] M. Tokita, *Handbook of advanced ceramics* (Academic Press, N.Y., 2013), p. 1149–1177. DOI: 10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5
- [6] E.A. Olevsky, D.V. Dudina, *Field-assisted sintering: science and applications* (Springer International Publ., Cham, 2018), p. 89–104, 354–379. DOI: 10.1007/978-3-319-76032-2
- [7] К.Е. Сметанина, П.В. Андреев, Е.А. Ланцев, М.М. Востоков, Н.В. Малехонова, *Завод. лаб. Диагностика материалов*, **86** (8), 38 (2020). DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-8-38-42
- [8] P.V. Andreev, P.D. Drozhilkin, L.S. Alekseeva, E.Ye. Rostokina, K.O. Karazanov, M.S. Boldin, S.S. Balabanov, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **1014**, 012009 (2021). DOI: 10.1088/1757-899X/1014/1/012009