

## РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ КРЕМНИЯ И ТИТАНА, СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Урбанович В.С., Чуевский А.В., Vljajic M.\*, V.D.Krstic\*, Турбинский С.С., Янушкевич К.И.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
220072, Минск, ул.П. Бровки, 17.

\*Centre for Manufacturing of Advanced Ceramics and Nanomaterials, Queen's University,  
Nicol Hall, Kingston, Ontario, Canada, K7L 3N6.

Нитрид кремния характеризуется высоким уровнем твердости, температурной прочностью, сопротивлением тепловым ударам, стойкостью в окислительной среде. Композиты на основе нитрида кремния получают в основном спеканием без давления в азотной атмосфере [1], горячим прессованием [2] или под давлением азота [3] с использованием активирующих добавок. Применение высоких давлений позволяет ускорить процесс спекания керамики на основе нитрида кремния и за счет формирования мелкозернистой структуры повысить ее физико-механические характеристики [4-7]. В настоящее время исследования свойств керамических материалов на основе ковалентных тугоплавких соединений ведутся в двух направлениях. Одно из них связано с поиском новых сверхтвердых и высокотвердых материалов, а другое - с получением материалов с высокой трещиностойкостью [8]. Использование высоких давлений представляется перспективным для получения на основе различных модификаций нитрида кремния таких материалов: как высокотвердых, так и высоковязких, в зависимости от термодинамических параметров спекания и фазового состава.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния высоких давлений 3 и 4 ГПа и температур 1500-1900°C на плотность и фазовый состав композитов системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  со связкой  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , представляющих интерес в качестве материалов для режущего инструмента и других практических применений.

В качестве исходных использовались порошковые смеси на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Ube, E-10), TiN (grade C, H.C.Starck),  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Alpha Aesar) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Alcoa, A16 SG), приготовленные в шаровом смесителе. Отношение массы шаров из диоксида циркония к массе смеси составляло 5:1. Время приготовления смесей составляло 10 часов. Порошок нитрида кремния состоял из  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  с небольшим содержанием  $\beta$ -фазы. Предварительно спрессованные заготовки перед спеканием подвергались вакуумному отжигу для удаления адсорбированных на поверхности частиц порошка различных газов по методике, описанной в работе [9]. Спекание осуществляли в аппаратах высокого давления типа наковальни с углублениями [10] с использованием контроллера КС-3 [11]. Время спекания составляло 1 минуту. Для проведения рентгенофазового анализа использовали установку Дрон-2 с  $\text{Cu-K}_\alpha$ -излучением. Соотношение между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами нитрида кремния определяли по интенсивности линий (102) и (210)  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и (101) и (210)  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Плотность спеченных образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде.

Полученные результаты представлены на рис. 1 и 2. Как следует из рис. 1, в области температур 1500-1600 °C при обоих давлениях происходит резкое увеличение плотности композита, связанное с переходом от твердофазного к жидкофазному спеканию за счет плавления эвтектики  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к ее незначительному росту, причем плотность образцов, спеченных при давлении 4 ГПа, увеличивается, а ее величина для композитов, полученных при более низком давлении 3 ГПа, достигает насыщения при температуре спекания 1700 °C. Более высокую плотность во всем интервале температур имеют образцы, спеченные при более высоком давлении.

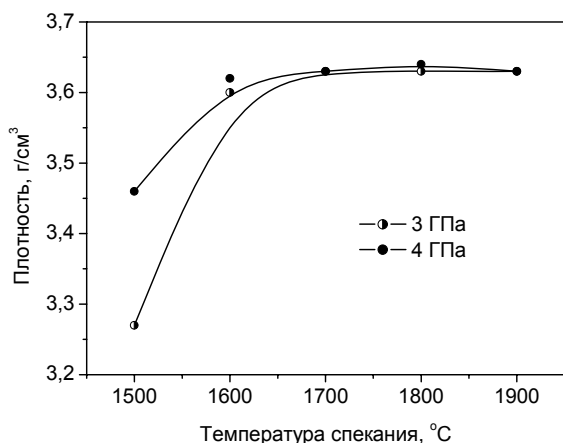


Рис. 1. Зависимость плотности образцов композита от давления и температуры спекания.

Как следует из рис. 2а, с увеличением температуры спекания одновременно с уплотнением материала уменьшается содержание  $\alpha$ -фазы нитрида кремния вследствие  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения. При этом на начальной стадии спекания при температуре 1600 °C, когда процесс уплотнения еще не завершился, давление способствует  $\alpha \rightarrow \beta$  превращению в нитриде кремния. Об этом свидетельствует более низкое содержание  $\alpha$ -фазы нитрида кремния в образцах, спеченных при давлении 4 ГПа. С увеличением температуры спекания до 1700 °C и выше, образование  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> идет более интенсивно при меньшем давлении 3 ГПа (рис.2б). Это значит, что высокое давление при температурах спекания композита более 1700 °C тормозит  $\alpha \rightarrow \beta$  превращение в нитриде кремния. Указанное обстоятельство может быть использовано для получения плотных композитов с увеличенным содержанием более твердой  $\alpha$ -фазы нитрида кремния, обладающей и большей стойкостью в окислительной среде [13]. Следует отметить почти линейную зависимость количества образующейся  $\beta$ -фазы нитрида кремния от температуры спекания для давления 4 ГПа. Наибольшее различие фазового состава образцов для указанных давлений наблюдается при температуре спекания 1900 °C (рис. 2 и 3).

Рентгеновский анализ показал, что фазовый состав композитов изменяется в зависимости от температуры и давления спекания за счет плавления эвтектики Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и полиморфного превращения в нитриде кремния, которое начинается при температуре около 1600 °C. Однако более интенсивно этот процесс идет при температурах 1700-1900 °C. При этом плотность, достигнув максимального значения, практически не изменяется, в отличие от работы [12].

На рис. 2 показано изменение содержания  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций нитрида кремния в композите с изменением температуры и давления спекания.

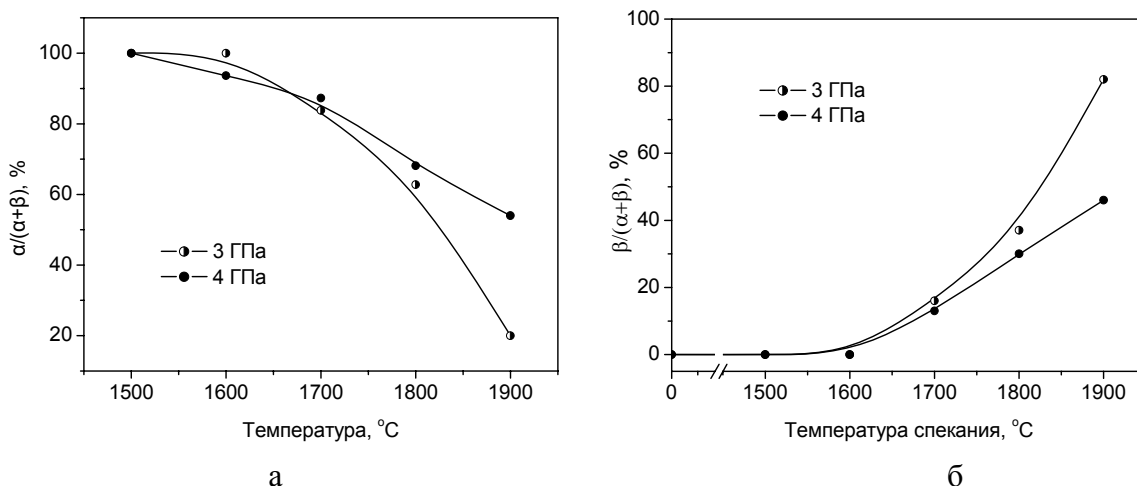


Рис. 2. Изменение содержания  $\alpha$ - (а) и  $\beta$ -модификаций (б) нитрида кремния в композите с увеличением температуры и давления спекания.

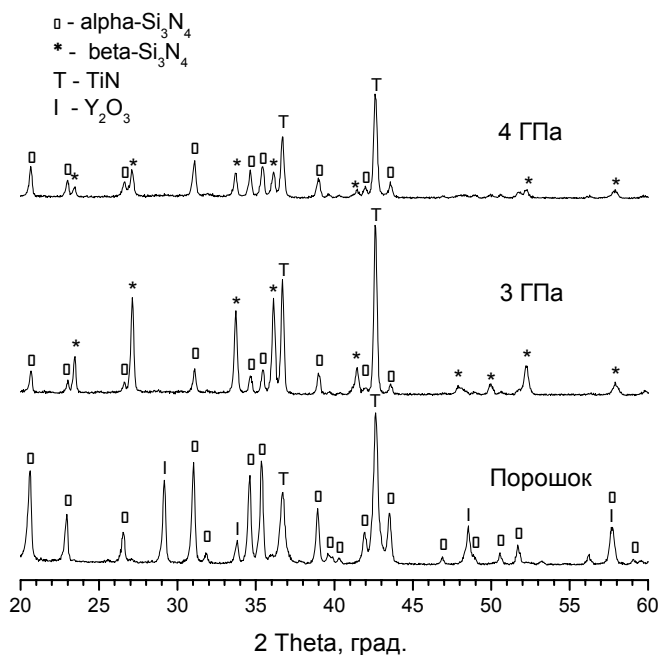


Рис.3. Дифрактограммы исходного порошка и образцов, спеченных при температуре 1900 °С и давлениях 3 и 4 ГПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии» и Программы НАТО «Наука ради мира» (грант SfP 973529).

#### Литература

1. Z. Krstić and V.D. Z.Krstić. Trans Tech Publications, Switzerland **413**, 129 (2003).
2. L. Gao, J. Li, T. Kusunose, K.Niihara. J. European Ceram. Soc. **24**, 381 (2004).
3. K.R. Lai, T.Y. Tien. Rep. Ceramic Technology for Advanced Heat Engine Project, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN. (1991).
4. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.А. Ковалев, И.Б. Драница, С.С. Каснерик. Техника и технологии высоких давлений, Минск: Ураджай (1990) 134-139.
5. V.S. Urbanovich, V.B. Shipilo. Papers of the Conf. on Sci. and Eng. of Mater., Consilox-VII, Constanța. **1** (1996) 100-103.
6. V.S. Urbanovich, V.B. Shipilo. Trans Tech Publications, Switzerland. **2**, 1027 (1997).
7. V.S. Urbanovich, Y.G. Gogotsi, K.G. Nickel, M. Backhaus-Ricoult, V. Guerin, V.B. Shipilo, and K.I. Yanushkevich. Proc. Brit. Ceram. Soc., **2**, 9 (1999).
8. А.А.Шульженко, Д.А.Стратийчук, Г.С.Олейник, Н.Н.Белявина, В.Я.Марков. Порошковая металлургия, **1-2**, 90 (2005).
9. R.A. Andrievski, V.S. Urbanovich, N.P. Kobelev, V.M. Kuchinski. Fourth Euro Ceramics, Basic Sciences: Trends in Emerging Materials and Applications (Ed. A. Bellosi), Gruppo Edit. Faenza, Italy. **4** (1995) 307–312.
10. А.М. Мазуренко, В.С. Урбанович, В.М. Кучинский. Весці АН Беларусі, сер. фіз.-тэхн. навук, **1**, 42 (1994).
11. V.S. Urbanovich, G.G. Shkatulo. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. **42**, 1-2, 19 (2003).
12. В.Б.Шипило, Н.Г.Аниченко, И.М.Старченко и др. Неорг. материалы, **33**, 10,1269 (1997).
13. M. Backhaus-Ricoult, V. Guerin, A.-M. Huntz, V.S. Urbanovich. J. Am. Ceram. Soc., **85**, 2, 385 (2002).

На рис. 3 представлены дифрактограммы исходной порошковой смеси и образцов, спеченных при этой температуре и давлениях 3 и 4 ГПа. Как следует из рис. 3 фазовый состав композита изменяется не только за счет полиморфного превращения в нитриде кремния, но и за счет его взаимодействия с расплавом на основе оксидов иттрия и алюминия. Характерным является отсутствие рефлексов оксида иттрия на дифрактограммах спеченных образцов.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что спекание композитов в системе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  при высоком давлении позволяет достигнуть за короткое время полного уплотнения при одновременном сохранении высокого содержания  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Это может быть использовано для получения новых высокотвердых материалов на основе нитрида кремния.