

На правах рукописи



КИМ КОНСТАНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON-TiN}$

Специальность

2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в лаборатории физико-химического анализа керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Научный руководитель: **Каргин Юрий Фёдорович**
заведующий лабораторией №33 физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН,
доктор химических наук

Официальные оппоненты: **Юрков Андрей Львович**
доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.
Федеральное государственное бюджетное высшее учебное заведение Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

Чайникова Анна Сергеевна
кандидат технических наук, начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Ведущая организация ООО Научно-технический центр «Бакор».

Защита диссертации состоится _____ 2024 г. в ____ на заседании диссертационного совета 24.1.078.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по адресу: Ленинский пр-т., 49, Москва, 119334.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) и на сайте ИМЕТ РАН <https://www.imet.ac.ru>. Автореферат диссертации размещен на официальных сайтах ИМЕТ РАН <https://www.imet.ac.ru> и ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru/main>.

Автореферат разослан « » _____ 2024г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета 24.1.078.04,
кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Современная техническая керамика пользуется большим спросом и применяется во многих отраслях науки и техники. Керамические материалы благодаря своему многообразию видов и свойств позволяют удовлетворять требованиям в широкой области использования от аэрокосмической промышленности до медицины. В настоящее время проводятся исследования по созданию керамических материалов с заранее спроектированными характеристиками, тем самым определяя перспективность применения в тех или иных областях применения. Создание твердой, износостойкой и жаропрочной керамики (на основе карбида и нитрида бора, нитрида кремния, карбида кремния и др.) позволило рассматривать их как основных конкурентов существующих металлических сплавов. Одним из актуальных и востребованных материалов в промышленности является нитрид кремния. Керамика на основе нитрида кремния обладает высокой термостойкостью (до 1500 °С), высокой твердостью и коррозионной стойкостью в кислотах, щелочах и расплавах металлов.

Спекание нитрида кремния является сложной задачей и реализуется при температуре выше 2000 °С, при которой происходит диссоциация. Для предотвращения диссоциации нитрида кремния спекание проводят по жидкофазному механизму с использованием спекающих добавок. Выбор и применение спекающих добавок основаны не только на снижении температуры спекания, а также и на свойствах, поскольку в подавляющем большинстве свойства керамических изделий из нитрида кремния и конструкционной керамики в целом определяются свойствами межзёренных границ. Образование стеклообразной фазы в области межзёренных границ приводит к резкому снижению характеристик, поэтому выбор спекающих оксидных добавок, позволяющих контролировать кристаллизацию зернограницной фазы, позволит приблизить уровень механических и термических свойств к теоретическим значениям. Применение оксидов металлов: MgO, Y₂O₃, CeO₂, Al₂O₃, LiO₂, La₂O₃, ZrO₂, зачастую не позволяют превысить температуру эксплуатации спеченной керамики выше 1300 °С, поэтому наиболее перспективными являются многокомпонентные оксидные добавки, среди которых смесь Y₂O₃ и Al₂O₃ (YAG), а также другие оксидные и не оксидные соединения: BeO, AlN, Al₂O₃-AlN, Y₂O₃-AlN и др., образующие твердые растворы на основе нитрида кремния со структурой соответствующего сиалона (SiAlON). Высокая прочность и твердость керамики нитрида кремния в свою очередь являются ограничивающими факторами при механической обработке и придании необходимых форм и размеров изделий. В настоящее время ведутся исследования по получению электропроводящей керамики на основе нитрида кремния для ее обработки методом электроэрозионной резки, в качестве проводящей фазы используют нитрид титана. Метод электроэрозионной резки позволяет получать изделия сложных форм и в перспективе может способствовать дальнейшему распространению керамических изделий.

Степень разработанности темы исследования

Среди научных работ, посвященных методам получения и изучению свойств керамики на основе нитрида кремния, особое внимание уделяется проблеме уплотнения нитрида кремния. Метод жидкофазного спекания позволяет уплотнить нитрид кремния при температуре ниже 2000 °С, при которой нитрид кремния активно диссоциирует. Известно, что среди используемых спекающих добавок на основе оксидов металлов, таких как: Y₂O₃, Al₂O₃, MgO, Yb₂O₃, CeO и др. так же применяются их эвтектические соотношения в двойных либо тройных системах оксидов, которые в процессе обжига образуют эвтектические композиции. Существуют работы, направленные на получение керамики на основе твердых растворов

нитрида кремния $M\text{-}\alpha\text{-SiAlON}$ ($M\text{-}\alpha\text{-сиалон}$) с общей формулой $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (где M – катионы Li, Ca, Mg, Y, Nd, Sm, Yb; m и n – связи Al–N и Al–O, заменяющие Si–N в элементарной ячейке $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), являющимися фазами изоструктурными $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. В литературе имеются сведения о получении керамики на основе Ca- α -сиалона свыше 1700 °С с применением спекающих добавок, содержащих азотсодержащие компоненты (AlN , Ca_3N_2). Установлено, что по сравнению с керамикой на основе нитрида кремния свойства керамики на основе Ca- α -сиалона имеют определённые преимущества в области высоких температур. Среди множества работ по изучению сиалонов, сведений о получении Ca- α -сиалона с применением оксидных спекающих композиций без азотсодержащих компонентов при более низкой температуре нет, недостаточно изучены и процессы, протекающие при образовании Ca- α -сиалона. Для получения электропроводящих керамических композитов на основе нитрида кремния в качестве электропроводящих фаз используют TiN, TiB₂, MoSi₂ и др. В литературе известны методы формирования проводящих композитов при непосредственном спекании смесей порошков проводящей фазы TiN и Si₃N₄, так и основанные на совмещённых процессах спекания и азотирования исходных компонентов, образующих нитрид титана в матрице Si₃N₄. Метод электроэрозионной резки успешно применяется для обработки электропроводящих керамических композитов на основе нитрида кремния, содержащих нитрид титана в матрице.

Цель работы

Разработка технологических основ синтеза керамических композитов Si₃N₄–Ca- α -SiAlON и Si₃N₄–Ca- α -SiAlON–TiN методом горячего прессования (ГП) в интервале температур 1550–1700 °С с применением низкотемпературной спекающей добавки алюминатов кальция и титанового порошка.

Задачи работы

1. Исследование особенностей взаимодействия спекающей добавки эвтектического состава 49 масс. % CaO : 51 масс. % Al₂O₃ и температурой эвтектики 1371 °С с реакционно-спечённым нитридом кремния методом непосредственного контактного взаимодействия с целью установления условий образования $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (Ca- α -SiAlON).
2. Изучение закономерностей жидкофазного спекания керамических композитов Si₃N₄–Ca- α -SiAlON в концентрационном диапазоне 5–50 масс. % алюминатов кальция в интервале температур 1550–1650 °С.
3. Разработка способа получения электропроводящей керамики Si₃N₄–Ca- α -SiAlON–TiN с использованием титанового порошка, образующим TiN в результате азотирования при обжиге методом горячего прессования.
4. Установление влияния температуры горячего прессования и содержания спекающей добавки, и титанового порошка в шихте на микроструктуру и фазовый состав, механические свойства, теплопроводность и удельное электросопротивление керамических композитов Si₃N₄–Ca- α -SiAlON и Si₃N₄–Ca- α -SiAlON–TiN.

Научная новизна

1. Исследовано образование керамических композитов Si₃N₄–Ca_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n} (Ca- α -SiAlON) методом горячего прессования в атмосфере азота в интервале температур 1550–1650 °С при взаимодействии $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и легкоплавкой спекающей добавки алюминатов кальция эвтектического состава 49% CaO:51% Al₂O₃ без азот-содержащих компонентов. Установлено, что при увеличении содержания алюминатов кальция в концентрационном диапазоне 5–50

масс. % и температуры обжига в композитах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ изменяется соотношение $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и возрастает содержание фазы $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$, образование которой обусловлено окислительно-восстановительными реакциями с частичным азотированием оксида алюминия. При содержании алюминатов кальция 40 масс. % и температуре обжига 1650 °C формируется однофазный $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ с присутствием межзёренной стеклообразной алюмосиликатной фазы в керамических образцах.

2. Установлено, что относительная плотность, механические свойства композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$, полученных горячим прессованием, при увеличении содержания добавки алюминатов кальция в интервале 5-40 масс. % снижаются с ростом содержания образующегося $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и обусловлено образованием стеклообразной межзёренной фазы. Наиболее высокие механические свойства - относительная плотность 97,8 и 96,6 %; микротвердость по Виккерсу $19,8 \pm 0,7$ и $23,3 \pm 0,6$ ГПа, трещиностойкость $8,6 \pm 0,16$ и $8,4 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2}, имеют композиты, полученные при температуре 1650 °C из шихты с 5 и 10 масс. % алюминатов кальция.

3. Стойкость к окислению композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ при температурах до 1300 °C (по данным термогравиметрических измерений) возрастает пропорционально содержанию $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$, а также вследствие образования стеклообразной межзёренной фазы. Установлено, что повторная термообработка композитов при 1600 °C в атмосфере азота, в течение 2 часов позволяет снизить объемную долю стеклообразной фазы путем ее перекристаллизации в $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$. Термообработка композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ с содержанием 30 и 40 масс. % алюминатов кальция, полученных при 1600 °C способствует повышению механических свойств на 5–10 %.

4. Установлено, что формирование электропроводящих композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$, происходит при последовательном азотировании титана в полном объеме независимо от содержания титана 5–50 масс. % с последующим жидкофазным спеканием смесей с образованием $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$.

Практическая значимость

Получены керамические материалы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ с применением спекающей добавки в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ с эвтектическим соотношением оксидов 49:51 (Тэвт = 1371 °C) методом горячего прессования в интервале температур 1550–1650 °C (патент RU 2734682 «Способ изготовления керамики из нитрида кремния с легкоплавкой спекающей добавкой алюмината кальция»). Керамические образцы характеризуются высокой относительной плотностью (до 97,8 %), высокими значениями микротвердости по Виккерсу (до $23,28 \pm 0,6$ ГПа), термостойкостью и стойкостью к окислению на воздухе при 1300 °C. Свойства исследуемой керамики, представленных в работе, не уступают существующим аналогам, полученных методом горячего прессования.

Разработан способ получения электропроводящих керамических композитов состава $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ с использованием низкотемпературной спекающей добавки алюминатов кальция и титанового порошка (патент на изобретение RU 2784667 «Способ получения керамического композита на основе нитрид кремния-нитрид титана»). Полученные горячим прессованием электропроводящие композиты характеризуются высокой микротвердостью по Виккерсу (до 29,4 ГПа) и низкими значениями удельного электросопротивления (7,56–1,79 мОм·см).

Полученные материалы обладают необходимыми параметрами, позволяющими применять их в качестве тиглей, подшипников скольжения, режущих и абразивных

инструментов, а также в качестве изделий конструкционного назначения, эксплуатируемых в условиях высоких температур и агрессивных сред.

На защиту выносятся

1. Взаимодействие нитрида кремния со спекающей добавкой алюминатов кальция происходит с образованием оксонитридоалюмосиликатного расплава, обусловленным окислительно-восстановительными реакциями с частичным азотированием оксида алюминия и последующей кристаллизацией фазы $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (Ca- α -SiAlON).

2. Фазовый состав композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON зависит от содержания алюминатов кальция 0,5–50 масс. % в исходной смеси, температуры обжига и представлен различным соотношением α/β -модификаций Si_3N_4 и Ca- α -SiAlON. При содержании 40 масс. % алюминатов кальция и температуре обжига 1650 °С образуются однофазные образцы керамики на основе Ca- α -SiAlON с присутствием межзёренной алюмосиликатной стеклообразной фазы.

3. Увеличение содержания алюминатов кальция в исходных смесях приводит к росту стойкости к окислению композитов в области 100–1300 °С в связи с образованием Ca- α -SiAlON. Снижение механических свойств композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON обусловлено образованием стеклообразной фазы с ростом содержания алюминатов кальция. Повторная термообработка композитов, содержащих 30 и 40 масс. % алюминатов кальция в исходной шихте, способствует превращению стеклообразной фазы в Ca- α -SiAlON и повышению механических свойств на 5–10 %.

4. Фазовый состав, механические свойства и теплопроводность керамических композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON-TiN определяются содержанием TiN, образование которого происходит вследствие полного азотирования исходного титанового порошка независимо от содержания в диапазоне 5–50 масс. %. Перколяционный переход от диэлектрических к проводящим керамическим композитам соответствует 30 масс. % порошка титана или 37,8 масс. % TiN; удельное электросопротивление керамических композитов снижается с 7,56 до 1,79 мОм·см при увеличении содержания TiN с 37,9 до 63,1 масс. %.

Личный вклад соискателя

Вклад автора состоит в выборе методов проведения экспериментов, проведении экспериментов, обсуждении и оформлении результатов.

Апробация работы

Материалы, изложенные в диссертационной работе, представлены в докладах на конференциях: III Международная научная конференция «Наука будущего–наука молодых» 2018 г., Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» 2019, 2020 г., VII Всероссийский молодежный форум «Наука будущего–наука молодых» 2022 г., Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Москва, ИМЕТ РАН, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023 г.

Публикации

Результаты работ в представленной диссертации изложены в 4 статьях, рекомендованных ВАК, 5 статьях в журналах Web of Science или Scopus и 3 патентах РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 122 страницах машинописного текста, иллюстрирована 53 рисунками и 7 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 167 наименования. Работа состоит из введения, 4 глав (обзор литературы, методы исследования и

исходные материалы, получение композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и изучение их свойств, получение композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ и изучение их свойств), выводов, списка цитируемой литературы и приложений.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложены актуальность темы диссертационной работы, обоснован выбор объектов исследования, обозначены цель и задачи работы.

Первая глава содержит обзор литературы по теме диссертации, состоящий из десяти разделов. Обзор содержит обсуждение литературных данных по свойствам и методам получения порошков нитрида кремния, существующим методам формования и обжига керамики. Проведен анализ работ по получению и исследованию свойств керамики на основе $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и электропроводящих композитов на основе нитрида кремния и нитрида титана.

Во второй главе представлены характеристики исходных материалов, приведены методы анализа керамических композитов и описание технических данных оборудования.

Обжиг проводили методом горячего прессования при помощи прессы (системы для горячего прессования) Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20. Рентгенофазовый анализ керамических образцов и исходных порошков проводили с использованием дифрактометра XRD ДРОН-3 (излучение $\text{CoK}\alpha$, $\lambda = 1,79020 \text{ \AA}$, скорость сканирования $2\theta = 2$ град/мин). Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения PANalytical HighScore Plus с использованием базы данных PDF-2, JCPDS-ICDD 2012. Морфологию, размер частиц порошков и микроструктуру образцов керамики изучали сканирующей электронной микроскопией с использованием SEM, Tescan Vega II SBN при увеличении от $40\times$ до $5000\times$. Усадку отформованных сырцов и коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) керамических образцов определяли с помощью дилатометра NETZSCH DIL 402 C (Германия). Микротвердость по Виккерсу исследуемых керамических образцов определяли на микротвердомере Micro-hardness Tester 401/402 MVD (Shanghai). Плотность и открытую пористость исследуемой керамики определяли методом гидростатического взвешивания. Изучение термических свойств керамических образцов проводили с использованием измерителя теплопроводности ИТ- λ -400. Удельное сопротивление керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ измеряли четырехзондовым методом с использованием патенциостата Solartron Potentiostat 1285. Стойкость к окислению на воздухе исследовали методом термогравиметрии с использованием термоанализатора TG-DSK (Netzsch STA 409 Luxx).

Для получения керамики использовали высокочистый порошок нитрида кремния Ube Industries, марка SN-E10, Япония, полученный методом газофазного осаждения, с содержанием фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ не менее 95 % (содержание кислорода – 1,29 масс. %, содержание $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ – менее 5 масс. %). Спекорящую добавку алюминатов кальция эвтектического состава получали методом твердофазного синтеза с использованием исходных компонентов CaCO_3 и Al(OH)_3 марки «ч.д.а.». Эвтектический состав выбран на основании диаграммы фазовых равновесий в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ с соотношением 49 масс. % – CaO и 51 масс. % – Al_2O_3 , отвечающему эвтектике $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A) и CaAl_2O_4 (CA), с температурой эвтектики $1371 \text{ }^\circ\text{C}$, согласно [1].

По результатам рентгенофазового анализа (рисунок 1А), синтезированная нами спекорящая добавка представлена фазами: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaAl_2O_4 . Это согласуется с данными [2-4] о возможности образования в области 51–52 масс. % Al_2O_3 соединения со структурой майенита $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7) в присутствии паров воды. Синтезированная добавка

представляла собой уплотненный спёк, который впоследствии измельчали в планетарной мельнице, размер частиц полученного порошка составил 1 – 5 мкм (рисунок 1Б).

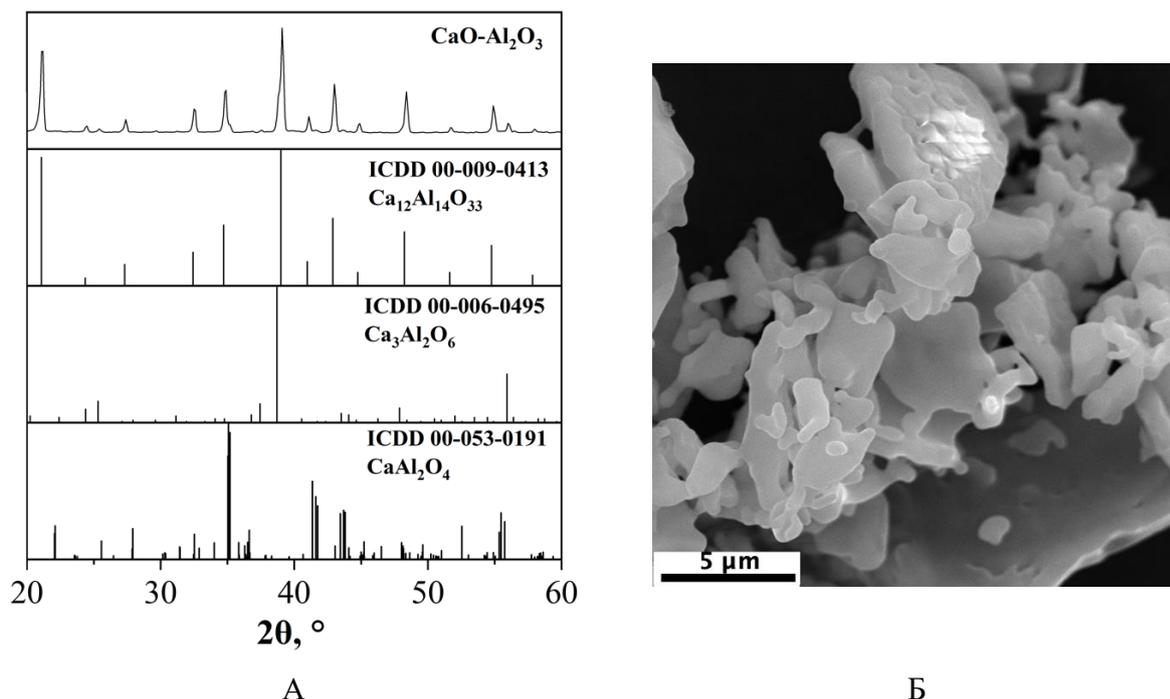


Рисунок 1 – А – Рентгенограмма порошка спекающей добавки $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$;

Б – СЭМ-изображение порошка спекающей добавки.

Для получения керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ в качестве исходного компонента наполнителя использовали титановый порошок, полученного методом плазмохимического синтеза с размерами частиц 1–10 мкм (ИМЕТ РАН).

Третья глава посвящена изучению взаимодействия спекающей добавки алюминатов кальция с нитридом кремния и получению керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$. Представлены результаты исследований по изучению влияния температуры обжига и содержания добавки алюминатов кальция на фазовый состав, механические и термические свойства композитов.

Методом дилатометрического анализа определяли режим обжига по кривым непрерывной усадки порошковых прессовок при постоянной скорости нагревания 10 $^\circ\text{C}/\text{мин}$ от 20 до 1650 $^\circ\text{C}$ в атмосфере аргона. Кривые скорости усадки образцов представлены на рисунке 2, максимальная скорость усадки наблюдалось при ~ 1550 $^\circ\text{C}$ независимо от содержания алюминатов кальция. При температуре близкой к 1650 $^\circ\text{C}$ заметно замедление усадки, свидетельствующей о завершении спекания. На основании полученных результатов дилатометрии установлены температуры обжига методом горячего прессования в диапазоне 1550–1650 $^\circ\text{C}$ с шагом 50 $^\circ\text{C}$. Интервал температур обжига позволит определить влияние температуры обжига на свойства керамики и образование тех или иных фаз.

Температуру плавления синтезированной добавки алюминатов кальция и взаимодействие добавки с нитридом кремния исследовали методом непосредственного контактного взаимодействия образца добавки цилиндрической формы ($d = 2$ мм) с подложкой из реакционно-спеченного нитрида кремния (1 cm^2) в режиме непрерывной видеорегистрации. На рисунке 3 представлены фотографии, иллюстрирующие стадии плавления алюминатов кальция и смачивания подложки.

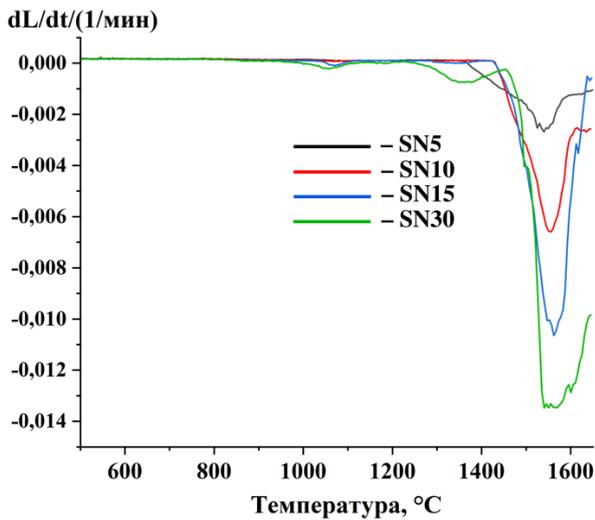


Рисунок 2 – Кривые скорости непрерывной усадки исходных смесей порошков.

При температуре 1370 °С зафиксировано изменение формы спекающей добавки, свидетельствующей о начале плавления. В соответствии с фазовой диаграммой системы CaO–Al₂O₃, исследуемое эвтектическое соотношение 49 масс. % – CaO и 51 масс. % – Al₂O₃ характеризуется температурой эвтектики 1371 °С. Установленная температура плавления синтезированной добавки на поверхности нитрида кремния согласуется с кривыми скорости непрерывной усадки, в соответствии с которыми температура начала усадки исходных смесей порошков составляет ~1400 °С. При температуре от 1400 °С наблюдалось интенсивное плавление спекающей добавки с последующим растеканием по поверхности подложки нитрида кремния. Помимо α и β-Si₃N₄, представляющих фазовый состав керамической

Таблица 1 – Количественный фазовый анализ образцов керамики SN5–SN50 с температурой обжига 1550–1650 °С.

Образец	T, °C	Содержание фаз, масс. %		
		α-Si ₃ N ₄	β-Si ₃ N ₄	Ca-α-SiAlON
SN5	1550	92,8	7,2	-
	1600	83,8	10,2	6
	1650	21,9	70,1	8
SN10	1550	83	6	11
	1600	75,8	10,2	14
	1650	51,9	24,7	16,2
SN15	1550	89	-	11
	1600	77,2	5,8	17
	1650	67	8	25
SN30	1550	48,2	-	51,8
	1600	32,1	-	67,9
	1650	20,3	-	79,7
SN40	1550	25,5	-	74,5
	1600	12,2	-	87,8
	1650	-	-	100
SN50*	1550	-	-	100

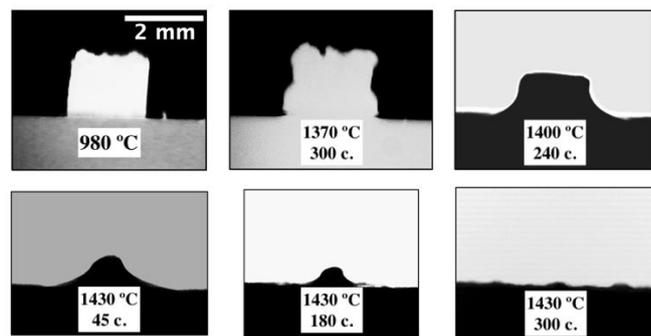


Рисунок 3 – Стадии плавления синтезированной добавки алюминатов кальция на подложке из реакционно-связанного нитрида кремния.

подложки, установлено образование Ca-α-сиалона и алюмосиликата кальция состава Ca₂Al₂SiO₇ (геленит) в результате взаимодействия расплава алюминатов кальция и α-Si₃N₄. Присутствие в продуктах взаимодействия образующегося Ca-α-сиалона и алюмосиликата кальция указывает на незавершенное превращение алюминатов кальция в фазу Ca-α-сиалона ввиду недостаточно высокой температуры и времени выдержки либо избыточного содержания добавки.

В таблице 1 приведен количественный фазовый анализ образцов с содержанием добавки алюминатов кальция 5–50 масс. %, полученных при температурах 1550–1650 °С. В образцах, содержащих до 10

масс. % алюминатов кальция, зарегистрировано образование β - Si_3N_4 , обусловленного $\alpha \rightarrow \beta$ трансформацией нитрида кремния по механизму растворение–осаждение. Считается, что увеличение содержания спекающих добавок в керамике нитрида кремния способствуют более интенсивному $\alpha \rightarrow \beta$ превращению, поскольку α - Si_3N_4 обладает высокой скоростью растворения в расплавах оксидных спекающих добавок. В случае с исследуемыми образцами увеличение температуры обжига способствует образованию β - Si_3N_4 при содержании 5 масс. % алюминатов кальция. При содержании 30 и 40 масс. % алюминатов кальция, во всем диапазоне температур обжига 1550-1650 °C образование β - Si_3N_4 в композитах не зафиксировано.

Синтез композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON сопровождается конкурирующими реакциями, которые в зависимости от содержания алюминатов кальция и температуры обжига могут приводить к изменению соотношения β - Si_3N_4 и Ca- α -сиалона. Снижение массовой доли β - Si_3N_4 и рост содержания Ca- α -сиалона может быть вызвано несколькими причинами. Во-первых, образование Ca- α -сиалона и β - Si_3N_4 происходит посредством механизма растворения–кристаллизации нитрида кремния с участием жидкой фазы. Применительно к исследуемым композитам, эвтектический расплав алюминатов кальция взаимодействует с поверхностью зёрен нитрида кремния при 1400 °C с образованием промежуточной фазы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. С ростом температуры происходит растворение промежуточной фазы геленита и α - Si_3N_4 с образованием расплава сложного состава, и последующая его кристаллизация происходит с β - Si_3N_4 и Ca- α -сиалона, соотношение которых зависит от содержания алюминатов кальция. Во-вторых, для образования Ca- α -сиалона (исходя из его стехиометрии $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$) необходимо частичное азотирование алюминатов кальция в расплаве, которое может быть связано с карботермическим восстановлением-азотированием Al_2O_3 . В нашем случае источником углерода являются графитовые нагреватели, создающие восстановительную среду в камере горячего пресса. Образующий сложный оксонитридалюмосиликатный расплав кристаллизуется с образованием Ca- α -сиалона.

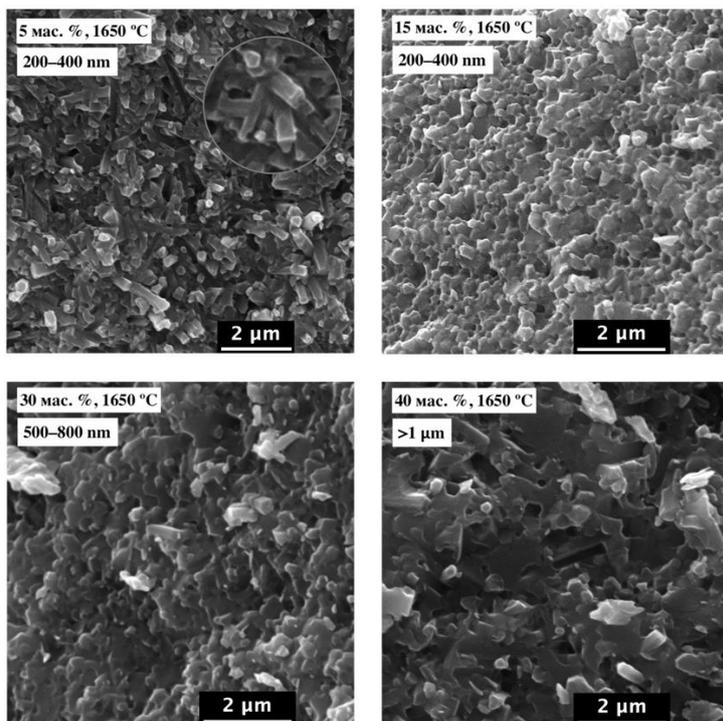


Рисунок 4 – СЭМ-изображение сколов керамики (Тобж=1650 °C): А – SN5; Б – SN15; В – SN30; Г – SN40.

СЭМ-фотографии сколов керамических образцов SN5-SN40 ($T_{\text{обж}} = 1650 \text{ }^\circ\text{C}$), представлены на рисунке 4А-Г. Микроструктура образца SN5 представлена зёрнами стержнеобразной формы, свидетельствующих об образовании фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рисунок 4А). В образцах SN30 и SN40 зерна керамики, по всей видимости, покрыты аморфной составляющей, образованной вследствие избытка оксидного расплава. Изменение формы зёрен очевидно обусловлено изменением фазового состава керамики, а именно снижением массовой доли $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и ростом содержания Ca- α -сиалона.

Содержание спекающей добавки алюминатов кальция свыше 40 масс. % очевидно является избыточным, поскольку плотных керамических образцов с содержанием 50 масс. % добавки получить не удалось ввиду образования избыточного количества жидкой фазы. Присутствующее аморфное гало на дифрактограмме (рисунок 5А) свидетельствует о том, что помимо кристаллической составляющей Ca- α -сиалона в образце присутствует стеклообразная фаза, образующей аморфную оболочку зёрен керамики (рисунок 5Б).

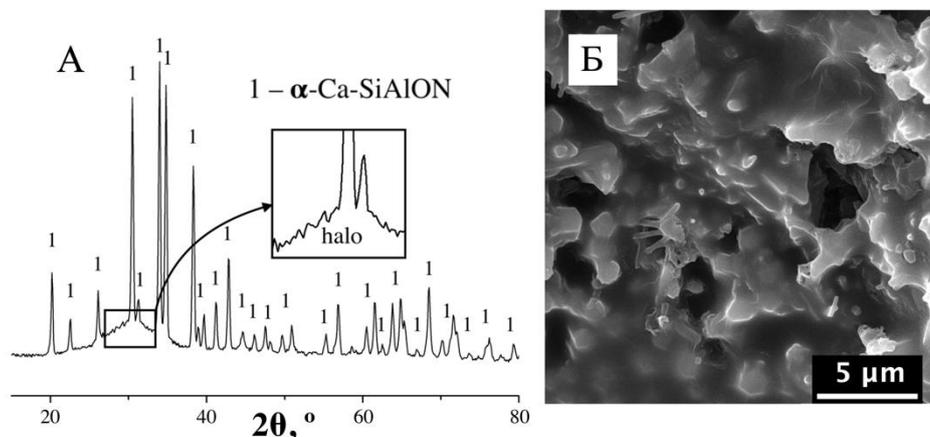


Рисунок 5 – Рентгенограмма (А) и СЭМ-изображение (Б) образца SN50. Тобж = 1550 °С.

Для дополнительного изучения состава кристаллических фаз и установления химического состава межзёрненной стеклообразной фазы, образцы керамики SN10 и SN40, полученные при 1650 °С, исследовали с использованием ПЭМ. Образцы для исследования выбраны исходя из содержания добавки алюминатов кальция, отвечающих частичному и полному превращению $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и алюминатов кальция в фазу Ca- α -сиалона. На рисунке 6

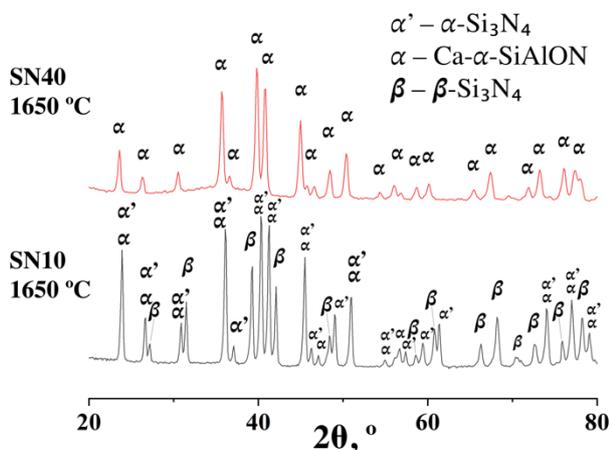


Рисунок 6 – Рентгенограммы образцов SN10 и SN40, полученных при 1650 °С.

Образование фазы Ca- α -сиалона, по всей видимости, происходило в промежуточных

представлены дифрактограммы исследуемых образцов SN10 и SN40. Образец SN10 является многофазным, на дифрактограмме помимо установленных фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и Ca- α -сиалона, присутствуют рефлексы, принадлежащие $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, в то время как кристаллическая фаза в образце SN40 соответствует Ca- α -сиалону.

ПЭМ-изображения образца SN10 (1650 °С) в характеристических лучах на рисунке 7 наглядно демонстрируют распределение Si и N, свидетельствующих о нахождении зёрен нитрида кремния.

межзёренных областях, в которых преобладают элементы Al, Ca, O. По результатам РФА основной фазой образца SN10 является нитрид кремния, когда содержание Ca- α -сиалона составляет 16,2 масс. %.

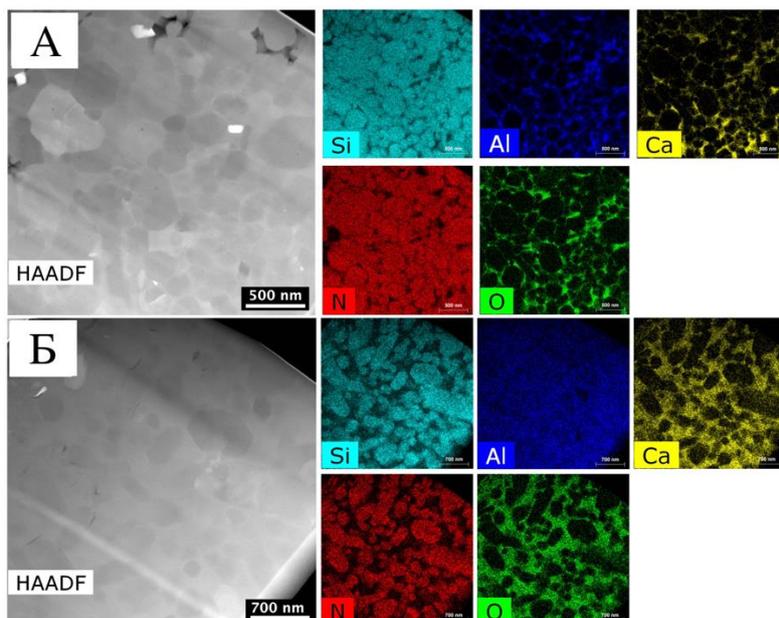


Рисунок 7 – ПЭМ-изображения образцов: А – SN10 и Б – SN40 (1650 °С), и изображения в характеристических лучах элементов (Si, N, Al, Ca, O).

В образце SN40 (рисунок 7Б) прослеживается более равномерное распределение элементов: помимо локального преобладания, элементы Si и N так же зафиксированы в промежуточных межзёренных областях с высокой концентрацией Al, Ca и O; присутствие Al прослеживается по всей площади образца. Межзёренные области в образце SN40 заметно шире, что обусловлено более высоким содержанием добавки алюминатов кальция. Основной кристаллической фазой образца SN40 является Ca- α -сиалон, однако ввиду высокого содержания алюминатов кальция в образце содержится заметная доля стеклообразной фазы.

На рисунке 8А представлена ПЭМ-фотография высокого разрешения границы раздела кристалл-стеклофаза в области тройного стыка зёрен в образце SN10. На рисунке 8Б представлены ПЭМ-фотография образца SN10 и картины электронной дифракции зёрен α/β -Si₃N₄.

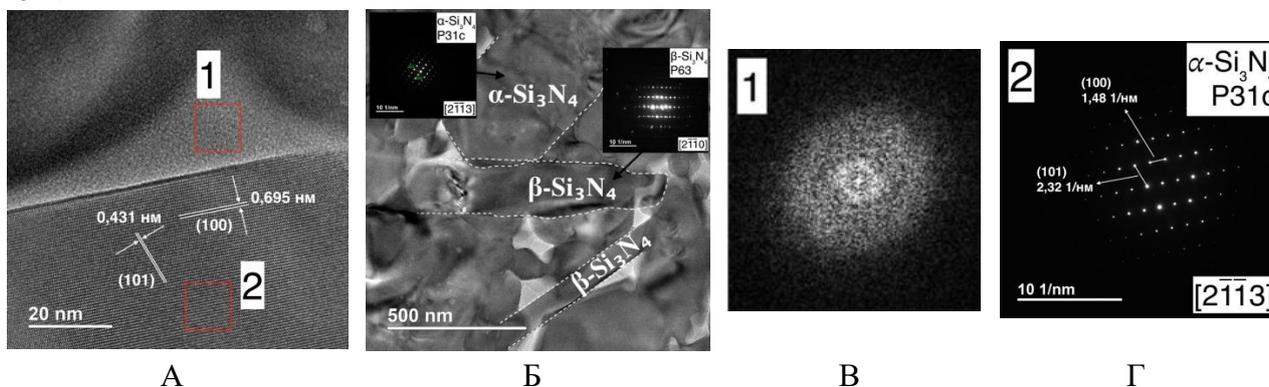
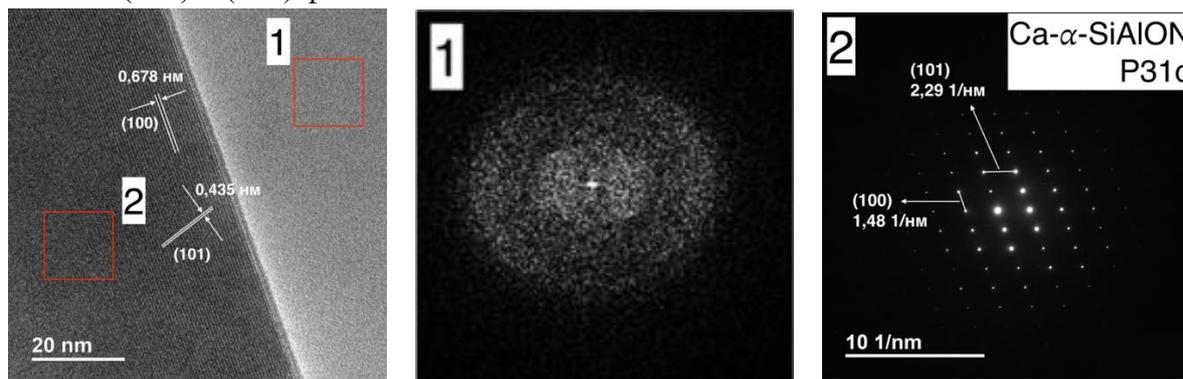


Рисунок 8 – А – ПЭМ-фотография границ раздела кристалл-стеклофаза в области тройного стыка зёрен в образце SN10; Б – ПЭМ-фотография зёрен α - и β -Si₃N₄ в образце SN10 и картины электронной дифракции; В, Г – картины электронной дифракции областей 1 и 2.

Фазовый состав образцов подтверждается картинками электронной дифракции зёрен керамики и установленными межплоскостными расстояниями. Результаты ПЭМ согласуются

с данными РФА, в соответствии с которыми образец SN10 является многофазным и содержит как Ca- α -сиалон, так и α/β -Si₃N₄, а кристаллическая фаза образца SN40 представлена только Ca- α -сиалоном (таблица 1).

На рисунке 9А приведена ПЭМ-фотография границы раздела зёрна керамики и аморфной фазы в образце SN40. Картина электронной дифракции кристаллической области 2 (рисунок 9В) идентифицирована, как Ca- α -сиалон пространственной группы P31c. Межплоскостные расстояния кристаллической фазы образца SN10 составили 0,431 нм и 0,695 нм, соответствующие кристаллографическим плоскостям (101) и (100) фазы α -Si₃N₄. В образце SN40 межплоскостные расстояния составили 0,435 нм и 0,678 нм, соответствующие плоскостям (101) и (100) фазы Ca- α -сиалона.



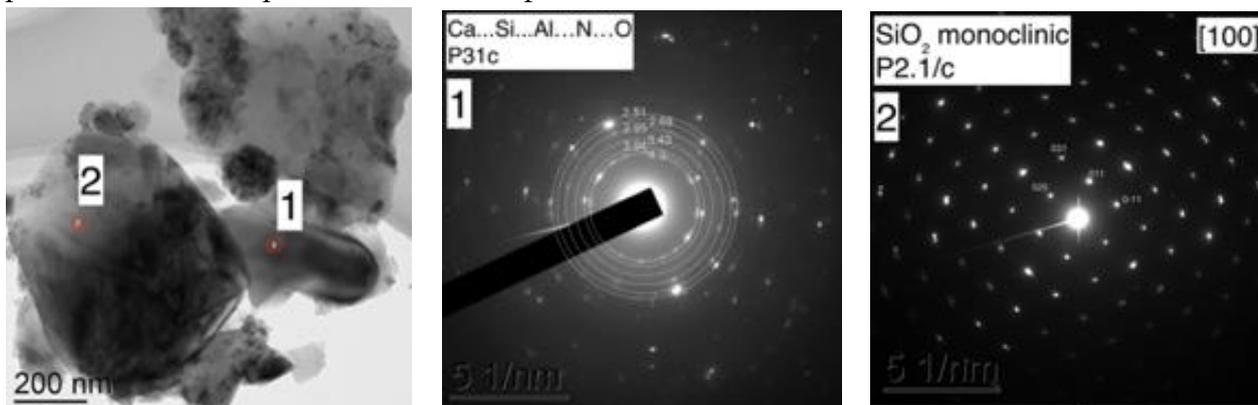
А

Б

В

Рисунок 9 – А – ПЭМ-фотография границы раздела фаз кристалл-стеклофаза в образце SN40 (1650 °С); Б, В – картины электронной дифракции областей 1 и 2.

На рисунке 10Б представлена картина электронной дифракции частицы измельченного образца SN50 (область 1). Полученные значения межплоскостных расстояний d : 4,3 1/нм, 3,94 1/нм, 3,43 1/нм соответствуют кристаллическим плоскостям (101), (110) и (200) фазы Ca- α -сиалона (пространственная группа P31c). Данные электронной дифракции области 2 (рисунок 10В) свидетельствуют о присутствии SiO₂, образованного, вероятно, в результате кристаллизации вторичных оксидных фаз.



А

Б

В

Рисунок 10 – А – ПЭМ-изображение частиц образца SN50; Б, В – картины электронной дифракции области 1 и 2.

На рисунке 11 представлены кривые термического расширения в интервале 100–1500 °С образцов SN5, SN10, SN30, SN40, полученных при 1600 °С. В интервале 100–1300 °С наблюдается схожее термическое расширение образцов. При 1500 °С пропорционально увеличению содержания алюминатов кальция наблюдается рост усадки. Увеличение объемной доли стеклообразной фазы с ростом содержания спекающей добавки в образцах

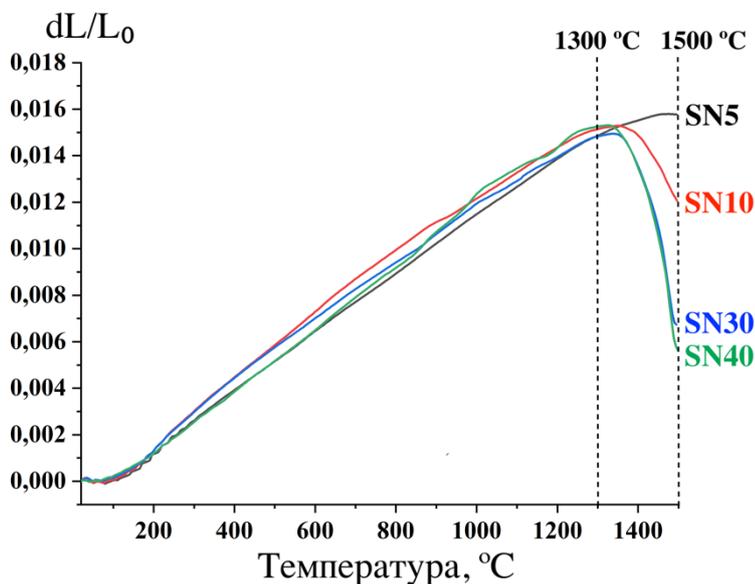


Рисунок 11 – Кривые линейного термического расширения образцов SN5–SN40 (1600 °С) в интервале температур 100–1500 °С.

приводит к росту термической усадки. В образце SN5 с наименьшим содержанием добавки алюминатов кальция термической усадки в интервале 1350–1500 °С не зафиксировано. Коэффициент термического расширения образца SN40, полученного при 1600 °С составил, в диапазоне температур 100–1500 °С составил $5,6 \cdot 10^{-6} 1/K$.

Зависимости плотности, микротвердости по Виккерсу, трещиностойкости образцов SN5–SN40 от температуры обжига и содержания алюминатов кальция приведены на рисунке 12А–В. При увеличении содержания

алюминатов кальция наблюдается снижение относительной плотности образцов, обусловленное увеличением объемной доли стеклообразной фазы.

Максимальное значение относительной плотности 97,6 % имеет образец SN5 с температурой обжига 1650 °С. Зависимость микротвердости по Виккерсу от содержания спекающей добавки имеет экстремум, соответствующий образцам с 10 масс. % алюминатов кальция, максимальное значение $23,3 \pm 0,6$ ГПа установлено в образце SN10 с температурой обжига 1650 °С.

Для сравнения на рисунках 12Б и В приведены литературные значения микротвердости и трещиностойкости керамики азот-обогащенных Са- α -сиалонов [5], кислород-обогащенных Са- α -сиалонов [6] и Y- α -сиалона [7], полученных горячим прессованием при 1750–1800 °С. В частности, в работе [5] получены образцы керамики на основе азотообогащенных Са- α -сиалонов с трещиностойкостью $7,8 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Высокая трещиностойкость Са- α -сиалонов объясняется дополнительным введением СаН₂ и увеличением текучести жидкой фазы, способствующей росту зёрен стержнеобразной формы.

Увеличение содержания алюминатов кальция приводит к линейному снижению трещиностойкости, в то же время с увеличением температуры ГП трещиностойкость образцов возрастает. В образцах, полученных при 1650 °С, наблюдается снижение K_{Ic} от $8,6 \pm 0,2$ до $5,8 \pm 0,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Высокая трещиностойкость образцов SN5 обусловлена микроструктурой, содержащей стержнеобразной зёрна $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Снижение трещиностойкости вызвано не только снижением массовой доли фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, а в большей степени увеличением объемной доли аморфной составляющей керамики.

Механические свойства керамики зависят от соотношения фаз α/β - Si_3N_4 , содержания Ca- α -сиалона и стеклообразной фазы. Образование крупных стержнеобразных зёрен β - Si_3N_4 в образцах SN5 и SN10 является основным фактором высокой относительной плотности и трещиностойкости. Известно, что крупные зерна имеют тенденцию к образованию дефектов, снижающих прочность и микротвердость керамики. В то же время образование стержнеобразных зёрен β - Si_3N_4 способствуют повышению трещиностойкости за счет самоармирования. В образце SN10, полученном при 1650 °С, соотношение α и β -фаз нитрида кремния составляет 51,9 и 24,7 масс. %, при котором достигается равномерное распределение крупных стержнеобразных зёрен β - Si_3N_4 и равноосных мелких зёрен α - Si_3N_4 и Ca- α -сиалона, за счет чего достигаются относительно высокие значения микротвердости и трещиностойкости. Снижение механических свойств образцов SN15–SN40 обусловлено увеличением объемной доли межзёренной стеклообразной фазы.

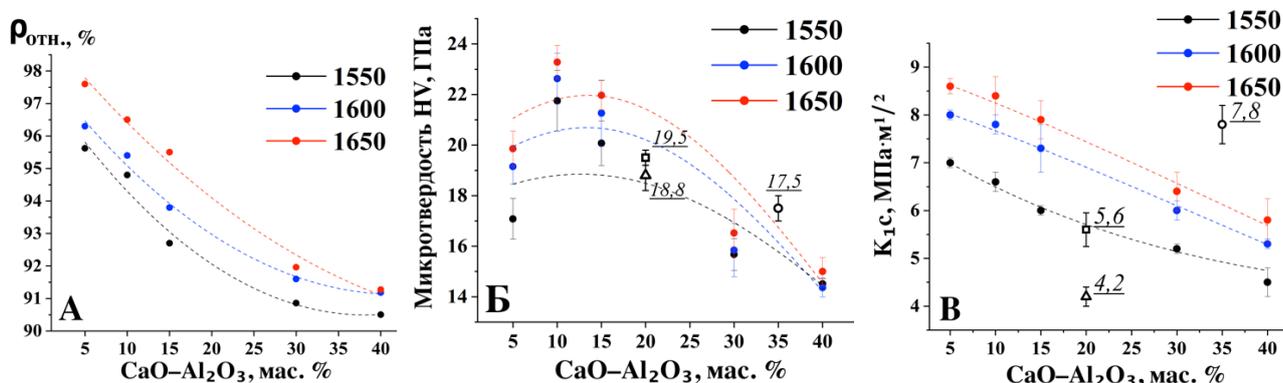


Рисунок 12 – Механические свойства образцов SN5–SN40:

А – относительная плотность; Б – микротвердость по Виккерсу; В – Трещиностойкость K_{1c} . Температура обжига 1550–1650 °С. Литературные данные микротвердости и трещиностойкости: \circ – $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-CaH}_2$ (ГП 1800 °С) [5]; \square – $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN-CaO}$ (ГП 1750 °С) [6]; \triangle – $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN-CRE}$ ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$) (ГП 1750 °С) [7].

По данным термогравиметрии на воздухе до 1300 °С, приведённым на рисунке 13, увеличение массы образцов SN5–SN40 (1600 °С) не превышает 1 % от их начальной массы. В то же время стойкость к окислению увеличивается по мере увеличения содержания алюминатов кальция в образцах. Рост содержания стеклообразной фазы в образцах является фактором увеличения стойкости к окислению на воздухе.

В керамике М- α -сиалонов методом дополнительной термической обработки возможно поддерживать количество стеклообразной фазы на низком уровне. Дополнительная термообработка керамики также может способствовать улучшению механических свойств, особенно при повышенных температурах.

Согласно полученным результатам ПЭМ увеличение содержания алюминатов кальция приводит к увеличению объемной доли стеклообразной алюмосиликатной фазы. Поэтому, для изучения частичной и, возможно, полной кристаллизации стеклообразной фазы проводили термообработку образцов SN30 и SN40 (1600 °С) при температуре 1600 °С в атмосфере азота, в течение 2 часов. Для оценки объемной доли стеклообразной фазы полученные шлифы образцов подвергались химическому травлению в кислоте HF в течение 1 часа. Расчет объемной доли стеклообразной фазы на поверхности керамики проводили методом измерения

площади вытравленных (более контрастных) областей на СЭМ-фотографиях при помощи программного обеспечения ImageJ.

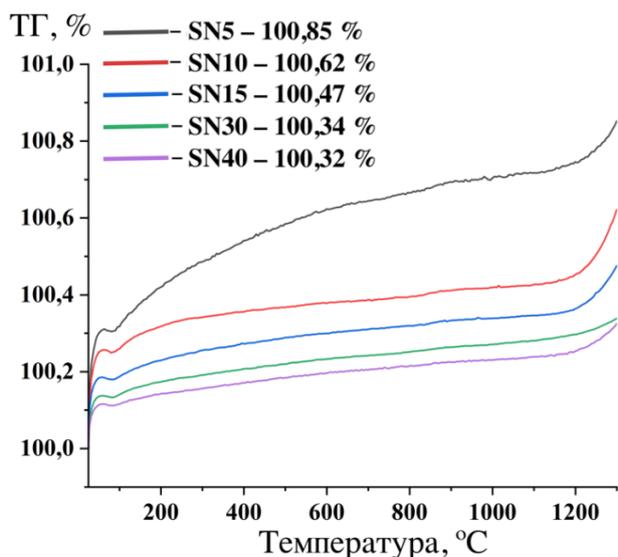


Рисунок 13 – Кривые окисления образцов керамики SN5–SN40 (1600 °C).

На рисунке 14 представлены СЭМ фотографии травленных шлифов образцов SN10 и SN40 (1600 °C) до и после дополнительной термообработки при 1600 °C в атмосфере азота. В спеченных образцах SN30 и SN40 в результате травления наблюдаются открытые растворенные области, которые были заполнены стеклообразной фазой и несмотря на длительное химическое травление, по-прежнему наблюдаются нерастворенные аморфные сглаженные межзёрненные области (рисунок 15 А, Б). Поверхности дополнительно термообработанных, травленных образцов SN30 и SN40

(рисунки 14 А*, Б*) характеризуются четко очерченными зёрнами керамики. Объемные доли растворенной стеклофазы спеченных образцов SN30 и SN40 составили 29 и 37 об. % соответственно (рисунок 14 А, Б). В процессе термообработки образцов стеклообразные фазы размягчаются и взаимодействуют с α -Si₃N₄, образуя Ca- α -сиалон и повышая степень кристалличности керамики, поэтому объемные доли растворенной стеклофазы ниже и составили 14 об. % и 22 об. % в образцах SN30 и SN40 (рисунок 14 А*, Б*).

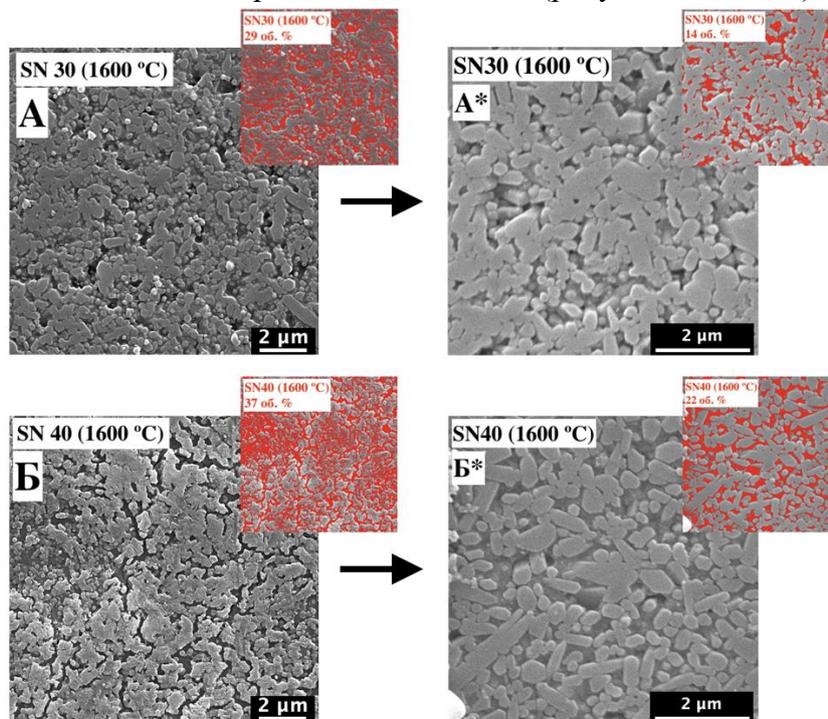


Рисунок 14 – СЭМ-фотографии шлифов SN30 (А/А*) и SN40 (Б/Б*) (1600 °C) до и после дополнительной термообработки при 1600 °C в течение 2 часов.

Дифрактограммы образцов SN30 и SN40, спеченных при 1600 °C и дополнительно термообработанных при 1600 °C в течение 2 часов, представлены на рисунках 15 и 16. В

спеченных образцах SN30 регистрируются двойные рефлексy, относящиеся к изоструктурным фазам α -Si₃N₄ и Ca- α -сиалона, с разными параметрами элементарной ячейки. Более высокая интенсивность рефлексов образца SN30 после дополнительной термообработки свидетельствует об увеличении степени кристалличности, за счет превращения содержащейся стеклообразной фазы в Ca- α -сиалон.

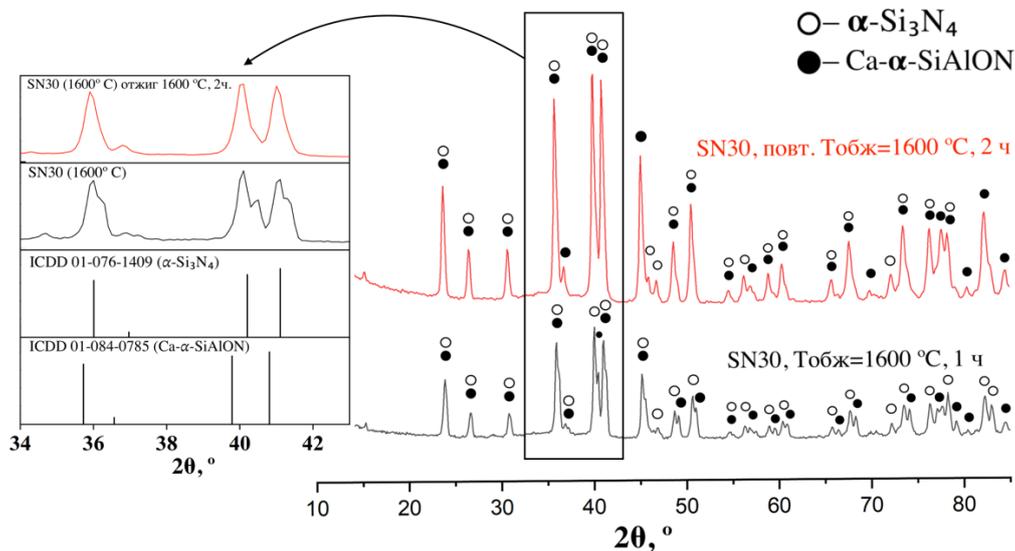


Рисунок 15 – Рентгенограммы образца SN30 (Тобж = 1600 °C) до и после повторной термообработки при температуре 1600 °C.

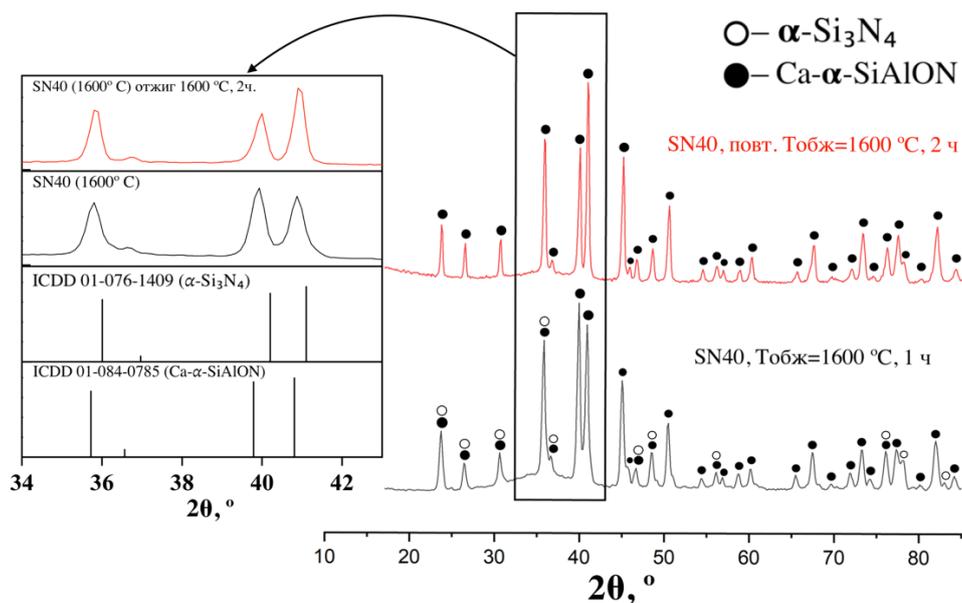


Рисунок 16 – Рентгенограммы образца SN40 (Тобж = 1600 °C) до и после повторной термообработки при температуре 1600 °C.

На дифрактограмме спеченного образца SN40 в области углов 2θ 35°–42° присутствует гало (рисунок 16). Интенсивность гало на дифрактограмме образца SN40 после повторной термообработки заметно ниже вследствие превращения остаточной стеклообразной фазы в Ca- α -сиалон, при этом интенсивность рефлексов фазы Ca- α -сиалона увеличивается, что свидетельствует о росте степени кристалличности образца. Определенные по данным РФА параметры решетки Ca- α -сиалона несколько ниже значений для Ca_{0,67}Si₁₀Al₂O_{0,7}N_{15,3} (a = 7,8383 и c = 5,7033 Å, ICDD 01-084-0785) и составили a = 7,8233 и c = 5,6815 Å, что очевидно

связано с изменением его состава вследствие обогащения оксидом алюминия в области гомогенности фазы. Значения параметров решётки α - Si_3N_4 составляют $a = 7,7696$ и $c = 5,6318$ Å (ICDD 01-076-1409).

На рисунке 17 представлены значения относительной плотности, микротвердости по Виккерсу и трещиностойкости спеченных образцов SN30 и SN40 и после дополнительной термообработки. Видно, что значения перечисленных механических свойств после повторной термообработки образцов при 1600 °С, в течение 2 часов, возрастают, что в соответствии с результатами РФА и исследованием микроструктуры обусловлено снижением объемной доли стеклообразной фазы и увеличением степени кристалличности керамики.

Четвертая глава посвящена получению электропроводящих композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON-TiN и представлены результаты исследований влияния нитрида титана на фазовый состав, механические свойства, теплопроводность и удельное электросопротивление.

Методом горячего прессования при температурах 1650 и 1700 °С в атмосфере азота получены керамические композиты Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON-TiN с использованием порошков нитрида кремния и спекающей добавки алюминатов кальция эвтектического состава с содержанием 10 масс. %. В качестве наполнителя использовали порошок металлического титана, содержание которого в исходных смесях составляло 5–50 масс. % от массы порошков нитрида кремния и спекающей добавки. Исходные порошки смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch GmbH) в тефлоновых барабанах в среде изопропанола в течение 1 часа при частоте оборотов 320 об/мин. В качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония, соотношение массы шаров к массе шихты составляло 5 : 1. Полученные суспензии сушили до полного высыхания порошков при температуре 90 °С, затем гранулировали с использованием сита 0063.

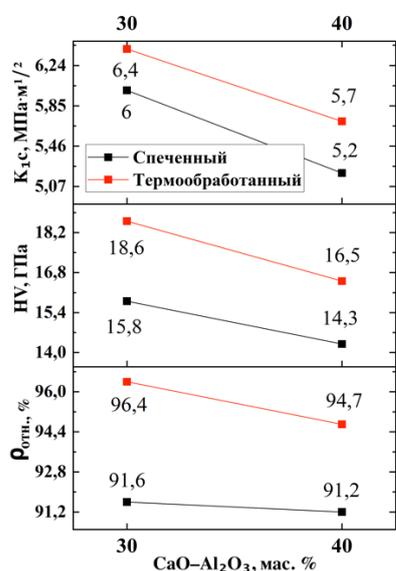


Рисунок 17 – Сравнение относительной плотности, микротвердости по Виккерсу образцов SN30 и SN40 (1600 °С) и после дополнительной обработки при 1600 °С, 2 ч.

Порошковые смеси формовали методом одноосного полусухого прессования в стальных пресс формах при удельном давлении 100 МПа в виде цилиндров высотой 10 мм и диаметром 25 мм. Порошковые заготовки обжигали методом горячего прессования в интервале температур 1650–1700 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота при давлении 30 МПа, с изотермической выдержкой 1 час. Дифрактограммы исследуемых образцов SN10T5, SN10T15 и SN10T30, полученных при 1650 °С и 1750 °С, свидетельствуют о присутствии основных фаз α - Si_3N_4 , Ca- α -сиалона и TiN (рисунок 18, 18). Также регистрируется присутствие кристаллического алюмосиликата кальция состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, образованного при кристаллизации кальций-алюмосиликатного расплава, участвующего в жидкофазном спекании и образовании Ca- α -сиалона.

Присутствие рефлексов слабой интенсивности β - Si_3N_4 обусловлено протеканием механизма растворение-осаждение α - Si_3N_4 . Исходя из анализа дифрактограмм образцов и

оценки параметра элементарной ячейки образующейся при горячем прессовании фазы нитрида титана ($a=4,245 \text{ \AA}$) можно предположить, что её состав соответствует $\text{TiN}_{0,9}$.

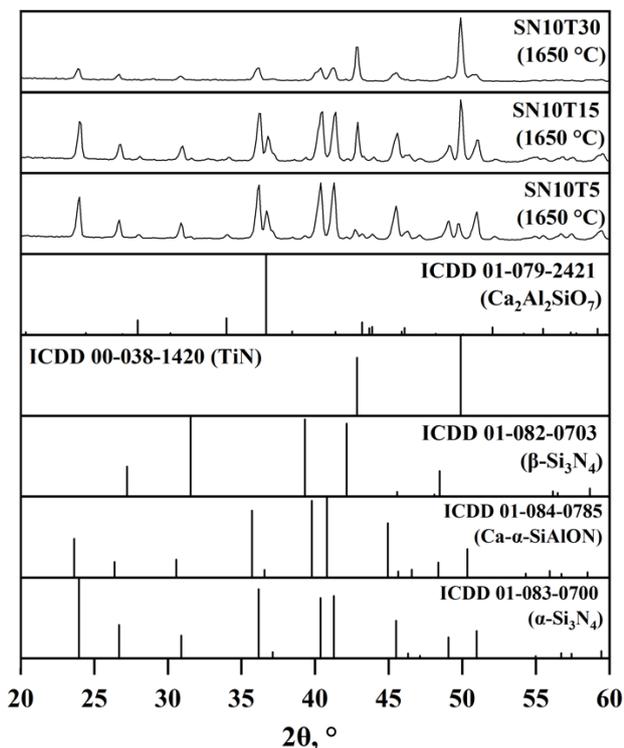


Рисунок 18 – Дифрактограммы образцов SN10T5, SN10T15, SN10T30. Горячее прессование при 1650 °C.

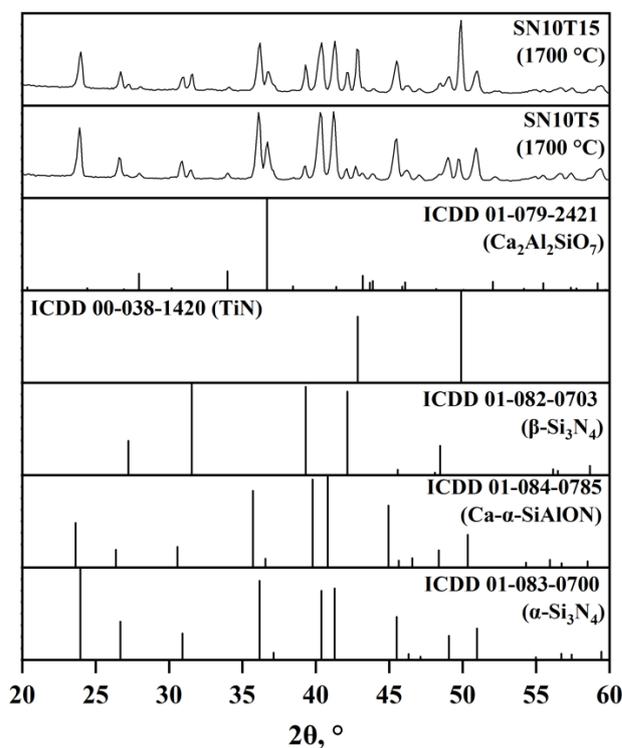


Рисунок 19 – Дифрактограммы образцов SN10T5 и SN10T15. Горячее прессование при 1700 °C.

На дифрактограммах образцов SN10T5 и SN10T15, полученных при 1700 °C, рефлексы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ более интенсивны, относительно образцов, полученных при 1650 °C (рисунок 20). Увеличение интенсивности рефлексов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ обусловлено более высокой температурой обжига, способствующей более полному растворению $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в оксидном расплаве с кристаллизацией в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Фотографии СЭМ шлифованных поверхностей композитов SN10T5–SN10T40, полученных при 1650 °C представлены на рисунке 20. В композитах SN10T30–SN10T40 наблюдается образование крупных контактирующих зёрен нитрида титана, образующих непрерывную сетку. Возникновение подобной структуры зёрен может быть связано с разностью плотностей исходного титана и образуемого нитрида титана.

По мере увеличения объемной доли нитрида титана в композите с 3,8 до 50,4 масс. % наблюдается увеличение микротвердости по Виккерсу от $17 \pm 1,1$ до $29,4 \pm 0,9$ ГПа. Плотность керамических композитов закономерно увеличивается с 3,18 до 4,33 г/см³ по мере увеличения содержания нитрида титана, плотность которого 5,4 г/см³. Полученные при 1650 °C образцы имеют низкие значения открытой пористости, которые существенно не изменялись с ростом содержания нитрида титана и составляли 0,05–0,07 %.

Образцы SN10T5–SN10T15 являются диэлектриками, а образцы SN10T30–SN10T50 – проводники, и при увеличении содержания нитрида титана наблюдается снижение значений удельного электросопротивления с 7,56 до 1,79 мОм·см. В работе [8] приведены следующие значения теплопроводности керамики нитрида кремния – 20–70 Вт/м·К. Широкий диапазон

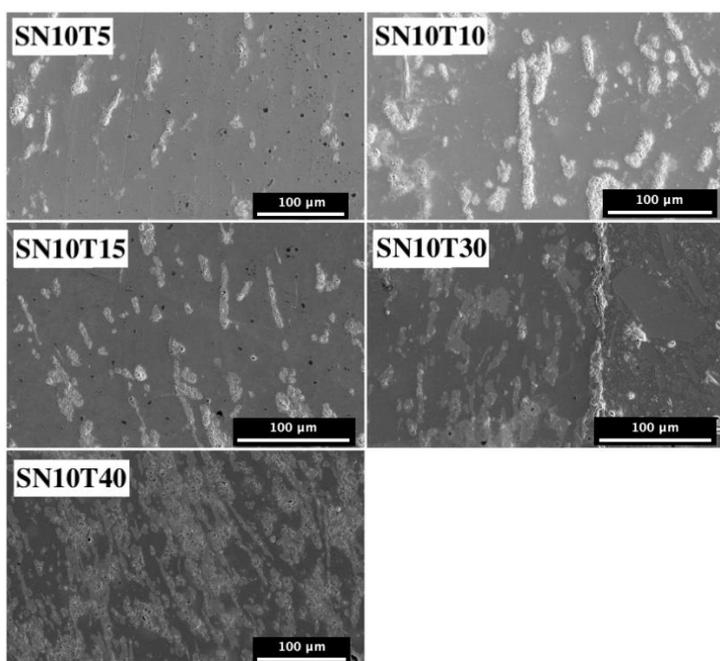


Рисунок 20 – СЭМ-изображения поверхностей композитов SN10T5–SN10T40, полученных при 1650 °С.

возникновению точечных дефектов и центров фоновго рассеяния [9].

Теплопроводность образцов измерена в интервале температур -100–350 °С. Для определения влияния нитрида титана на теплофизические свойства керамики так же исследовали образец SN10 с температурой обжига 1650 °С. С увеличением содержания нитрида титана и ростом температуры наблюдается снижение теплопроводности образцов. Теплопроводность образца SN10, не содержащего нитрида титана, при температуре -100 °С составила $29,8 \pm 1,2$ Вт/м·К. Теплопроводность композитов SN10T5–SN10T40 при 25 °С находятся в диапазоне $23,4 \pm 1,1$ – $13,2 \pm 0,7$ Вт/м·К. С ростом температуры происходит снижение теплопроводности образца SN10, что характерно для диэлектриков. В твердых телах передача тепла осуществляется за счет фононов в диэлектриках и электронов в проводниках. Помимо фоновго рассеяния и электронных столкновений, источниками термического сопротивления так же могут выступать дефекты (трещины, поры) и межзёренные области.

В случае с композитами Si_3N_4 -TiN с ростом содержания нитрида титана, очевидно, увеличивается вклад электронной проводимости. При высоких температурах электронный вклад в теплопроводность проводников не зависит от температуры, а величину определяет качество кристаллической решетки. В работе [10] установили незначительное изменение теплопроводности спеченного нитрида титана 26,15–27,32 Вт/м·К в интервале температур 600–2000 °С. Однако снижение теплопроводности исследуемых композитов с ростом температуры, во-первых, объясняется разницей теплопроводности нитрида кремния – 71 Вт/м·К при 25 °С [11] и нитрида титана – 29 Вт/м·К при 50 °С [12]. Во-вторых, несмотря на наличие электропроводящей фазы TiN в композитах, матрицей выступает диэлектрический нитрид кремния, в котором в виде межзёренной фазы содержится Ca- α -сиалон. Рассеяние на границах зёрен нитрида кремния и уменьшение длины свободного пробега фононов при колебаниях кристаллической решетки являются факторами снижения теплопроводности.

теплопроводности обусловлен различными методами получения керамики, поскольку условия, при которых происходит спекание, влияют на формирование микроструктуры. Существенное влияние на теплопроводность так же оказывают спекающие добавки, которые в некоторых случаях локализируются на границах зёрен в виде аморфных фаз. В зависимости от вида спекающих добавок они оказывают разное влияние на значения теплопроводности. Зачастую теплопроводность снижается при использовании оксидных систем, содержащих алюминий, которые образуют сиалоны, что влечет к

ВЫВОДЫ

1. Методом непосредственного контактного взаимодействия изучено взаимодействие расплава спекающей добавки алюминатов кальция с керамическими образцами реакционно-связанного нитрида кремния. Экспериментально установлено, что температура начала плавления образцов алюминатов кальция составляет 1370 °С (т.е. соответствует температуре плавления эвтектического состава 49 масс. % CaO : 51 масс. % Al₂O₃ 1371 °С), при 1400-1450 °С зафиксировано активное плавление и растекание по поверхности (вследствие смачивания) и пропитка подложки Si₃N₄, протекающие, согласно РФА, образованием Ca-α-SiAlON и Ca₂Al₂SiO₇ в поверхностном слое вследствие взаимодействия расплава с подложкой.
2. Изучено изменение фазового состава композитов Si₃N₄-Ca-α-SiAlON при увеличении температуры обжига с 1550 до 1650 °С и содержания добавки алюминатов кальция в исходной смеси от 5 до 50 масс. %: при 5 масс. % добавки содержание фазы β-Si₃N₄ увеличивается с 7,2 до 70,1 масс. %, свыше 15 масс. % возрастает доля фазы Ca-α-SiAlON, которая при содержании 40 масс. % добавки и температуре обжига 1650 °С является преобладающей кристаллической фазой и распределением алюмосиликатной стеклообразной фазы по границам зёрен.
3. Методами электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) изучена микроструктура образцов композитов Si₃N₄-Ca-α-SiAlON, полученных горячим прессованием при 1650 °С из шихты с 10 и 40 масс. % алюминатов кальция. По микрофотографиям ПЭМ высокого разрешения, картинам электронной дифракции, данным локального рентгеноспектрального анализа (значениям содержания Si, Al, Ca, O, N) областей зёрен и межзёренных границ определены значения межплоскостных расстояний и симметрия кристаллических фаз в синтезированных композитах Si₃N₄-Ca-α-SiAlON, подтверждающие данные РФА о наличии кристаллических фаз α-Si₃N₄ (пр.гр. P31c), β-Si₃N₄ (пр.гр. P6₃)/ Ca-α-SiAlON (пр.гр. P31c) и стеклообразной межзёренной фазы в образцах, полученных из шихты с 10% добавки, и кристаллической фазы Ca-α-SiAlON (пр.гр. P31c) и стеклообразной межзёренной фазы в образцах, полученных из шихты с 40% добавки алюминатов кальция.
4. Выполнена оценка стойкости к окислению на воздухе композитов Si₃N₄-Ca-α-SiAlON (полученных из шихты с 5, 10, 15, 30, 40 масс.% алюминатов кальция) термогравиметрическим методом до 1300 °С и показано, что величина прироста массы снижается с ростом содержания Ca-α-SiAlON в образцах композитов.
5. Установлено, что значения относительной плотности, механических свойств композитов Si₃N₄-Ca-α-SiAlON, полученных горячим прессованием, при увеличении содержания добавки алюминатов кальция в интервале 5-40% снижаются с ростом содержания образующегося Ca-α-SiAlON и обусловлены изменениями фазового состава композитов и образованием стеклообразной межзёренной фазы. Наиболее высокие механические свойства - относительная плотность 97,8 и 96,6 %; микротвердость по Виккерсу 19,8±0,7 и 23,3±0,6 ГПа, трещиностойкость 8,6±0,16 и 8,4±0,4 МПа·м^{1/2}, имеют композиты, полученные при температуре 1650 °С из шихты с 5 и 10 масс. % алюминатов кальция соответственно.
6. Показано, что дополнительная термообработка образцов, полученных из шихты с 30-40 масс. % алюминатов кальция при 1600 °С в атмосфере азота, способствует превращению остаточной стеклообразной фазы в Ca-α-SiAlON, при этом относительная плотность

возрастает с 91,2 до 94,7 %, микротвердость по Виккерсу увеличивается с $14,3 \pm 0,3$ до $16,5 \pm 0,4$ ГПа, трещиностойкость увеличивается с $5,2 \pm 0,1$ до $6 \pm 0,2$ МПа·м^{1/2}.

7. Разработан способ получения электропроводящей композитной керамики Si₃N₄-Ca-α-SiAlON-TiN, который заключается в азотировании порошка титана (5–50 масс. %) в процессе горячего прессования в исходных смесях с Si₃N₄ и 10 масс. % алюминатов кальция, обеспечивающей последующее жидкофазное реакционное спекание композита и образованием Ca-α-SiAlON. По данным РФА, взаимодействие нитрида титана с расплава оксидной добавки не происходит. Увеличение объемной доли нитрида титана с 3,8 до 50,4 об. % в композитах приводит к росту плотности – от 3,18 до 4,33 г/см³ и росту микротвердости по Виккерсу – от $17 \pm 0,9$ до $29,4 \pm 0,9$ ГПа, соответственно.
8. Перколяционный переход от диэлектрических к проводящим керамическим композитам достигается при содержании TiN 26,5 об. %; удельное электросопротивление композита с содержанием TiN 50,4 об. % составляет 1,79 мОм·см. Установлено, что увеличение содержания TiN в композитах с 3,8 до 50,4 об. % приводит к снижению коэффициента теплопроводности при 25 °С с $23,4 \pm 1,1$ до $13,2 \pm 0,7$ Вт/м·К. С ростом температуры от -100 до 350 °С теплопроводность всех композитов снижалась более чем на 50 %.

Список используемой литературы

1. Jerebtsov D. A., Mikhailov G. G. Phase diagram of CaO–Al₂O₃ system //Ceram. Int. 2001. V. 27. №. 1. P. 25-28.
2. Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J. The CaO–Al₂O₃ system in a moisture-free atmosphere //BRIT CERAM SOC TRANS. 1965. V. 64. №. 9. P. 409-418.
3. Chatterjee A. K., Zhmoidin G. I. The phase equilibrium diagram of the system CaO-Al₂O₃-CaF₂ //Journal of Materials Science. 1972. V. 7. P. 93-97.
4. Jeevaratnam J., Glasser F. P., Glasser L. S. D. Anion Substitution and Structure of 12CaO· 7Al₂O₃ //Journal of the American Ceramic Society. 1964. V. 47. №. 2. P. 105-106.
5. Cai Y. Synthesis and characterization of nitrogen-rich calcium α-sialon ceramics: дис. – Institutionen för fysikalisk kemi, oorganisk kemi och strukturkemi, 2009.
6. Li Y. W., Wang P. L., Chen W. W., Cheng Y. B., Yan D. S. Effect of additives on microstructure of Ca α-sialon //Materials Letters. 2001. V. 47. №. 4-5. P. 281-285.
7. Santos C., Strecker K., Baldacim S. A., Silva O. M. M., Silva C. R. M. Properties of hot-pressed, partially stabilized CRE-α-SiAlONs as a function of the additive content //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2004. V. 22. №. 2-3. P. 79-85.
8. Hirosaki N., Okamoto Y., Ando M., Munakata F., Akimune Y. Thermal conductivity of gas-pressure-sintered silicon nitride //Journal of the American Ceramic Society. 1996. V. 79. №. 11. P. 2878-2882.
9. De Pablos A., Osendi M. I., Miranzo P. Effect of microstructure on the thermal conductivity of hot-pressed silicon nitride materials //Journal of the American Ceramic Society. 2002. V. 85. №. 1. P. 200-206.
10. Taylor R. E., Morreale J. Thermal conductivity of titanium carbide, zirconium carbide, and titanium nitride at high temperatures //Journal of the American Ceramic Society. 1964. V. 47. №. 2. P. 69-73.
11. Lv X., Li X., Huang J., Ge C., Yu Q. Effect of Ultra-High Pressure Sintering and Spark Plasma Sintering and Subsequent Heat Treatment on the Properties of Si₃N₄ Ceramics //Materials. 2022. V. 15. №. 20. P. 7309.

12. Lengauer W., Binder S., Aigner K., Ettmayer P., Guillou A., Debuigne J., Groboth G. Solid state properties of group IVb carbonitrides //Journal of alloys and compounds. 1995. V. 217. №. 1. P. 137-147.

Публикации по теме диссертации
Статьи, включенные в перечень ВАК:

1. Лысенков А.С. Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, полученные горячим прессованием порошков нитрида кремния и титана / Лысенков А.С., **Ким К.А.**, Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Титов Д.Д., Ивичева С.Н., Перевислов С.Н. //Неорганические материалы. 2020. Т. 56. №. 3. С. 324-328. Переводная версия статьи: Lysenkov A. S., Kim K. A., Kargin Y. F., Frolova M. G., Titov D. D., Ivicheva S. N., Perevislov S. N. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ composites produced by hot-pressing Silicon Nitride and Titanium powders //Inorganic Materials. 2020. V. 56. P. 309-313.
2. Лысенков А.С. Свойства 21R-сиалоновой керамики с добавкой оксида самария, полученной горячим прессованием / Лысенков А.С., Титов Д.Д., **Ким К.А.**, Мельников М.Д., Гридин Д.В., Фролова М.Г., Петракова Н.В., Ивичева С.Н., Каргин Ю.Ф. //Журнал неорганической химии. 2021. Т. 66. №. 8. С. 1092-1098. Переводная версия статьи: Lysenkov A. S., Titov D. D., Kim K. A., Mel'nikov M. D., Gridin D. V., Frolova M. G., Kargin Y. F. Properties of hot compressed 21R SiAlON ceramics with a samarium oxide additive //Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. №. 8. P. 1196-1202.
3. **Ким К.А.** Изучение влияния спекающей добавки $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (48 : 52 масс. %) на фазовый состав и свойства керамики на основе Si_3N_4 / Ким К.А., Лысенков А.С., Федоров С.В., Петракова Н.В., Фролова М.Г., Перевислов С.Н., Каргин Ю.Ф. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. №. 8. С. 908-916. Переводная версия статьи: Kim K. A., Lysenkov A. S., Fedorov S. V., Petrakova N. V., Frolova M. G., Perevislov S. N., Kargin Y. F. Effect of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (48: 52 wt%) sintering aids on the phase composition and properties of Si_3N_4 -based ceramics //Inorganic Materials. 2022. P. 58. №. 8. P. 877-885.
4. **Ким К.А.** Керамические композиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, полученные методом горячего прессования / Ким К.А., Лысенков А.С., Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф. //Неорганические материалы. 2023. Т. 59. №. 9. С. 989-996. Переводная версия статьи: Kim K. A., Lysenkov A. S., Frolova M. G., Kargin Y. F. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ Ceramic Composites Produced by Hot Pressing //Inorganic Materials. 2023. P. 59. №. 9. P. 949-956.

Статьи в журналах, входящих в Web of Science или Scopus:

1. Kargin Yu.F. Synthesis the composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ by hot pressing / Kargin Yu.F., Lysenkov A.S., **Ким К.А.**, Ivannikov A.Yu., Frolova M.G., Titov D.D., Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Kononov A.A., Perevislov S.N. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 525 (2019), 012083.
2. Lysenkov A.S. Silicon nitride ceramics with light-melting sintering additive in CaO-TiO_2 system / Lysenkov A.S., Ivicheva S.N., Titov D.D., Kargin Yu.F., **Ким К.А.**, Frolova M.G., Petrakova N.V., Leontiev V.G., Tomkovich M.V., Perevislov S.N. // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 525 (2019), 012080.
3. **Ким К.А.** Rheological properties of Si_3N_4 and Si_3N_4 with sintering additive $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ powders / Kim K.A., Lysenkov A.S., Titov D.D., Gumennikova E.A., Frolova M.G., Lemeshev D.O., Kargin Y.F. //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2020. V. 848. №. 1. P. 012032.
4. Perevislov S.N. Sintering and physico-mechanical properties of materials based on silicon nitride nanoscale powders / Perevislov S.N., Lukyanova O.A., Lysenkov A.S., **Ким К.А.**, Vysotin A.B.

//IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2020. V. 848. №. 1. P. 012068.

5. **Kim K.A.** Si₃N₄ ceramics with sintering additive of MnO-TiO₂ / Kim K.A., Lysenkov A.S., Titov D.D., Petrakova N.V., Frolova M.G., Ivicheva S.N., Kargin Y.F. //Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2021. V. 1942. №. 1. P. 012037.

Патенты:

1. Патент РФ RU №2697987 от 21.08.2019 Титов Д.Д., Лысенков А.С., Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф., **Ким К.А.**, Ивичева С.Н. «Способ изготовления керамики на основе композита нитрид кремния – нитрид титана».

2. Патент РФ RU №2734682 от 21.10.2020 **Ким К.А.**, Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Фролова М.Г., Ивичева С.Н. «Способ изготовления керамики из нитрида кремния с легкоплавкой спекающей добавки алюмината кальция».

3. Патент РФ RU 2784667 от 29.11.2022 **Ким К.А.**, Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Федоров С.В., Иванников А.Ю., Ивичева С.Н. «Способ получения керамического композита на основе нитрид кремния-нитрид титана».

Благодарности

Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю д.х.н. Каргину Юрию Федоровичу за поддержку, помощь в проведении и оформлении работы, и обсуждении результатов. Автор выражает искреннюю благодарность коллегам из лаборатории №33 физико-химического анализа керамических материалов, лаборатории №31 функциональных керамических материалов ИМЕТ РАН, лаборатории керамических композиционных материалов №20 и лично Лысенкову Антону Сергеевичу, Ивичевой Светлане Николаевне, Федорову Сергею Васильевичу и Петраковой Наталье Валерьевне за помощь в проведении экспериментов и оформлении диссертационной работы.

Автор выражает искреннюю благодарность своей семье и близким за поддержку.