

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии
наук

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Каргин Юрий Фёдорович

Москва – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Обзор литературы	13
1.1. Свойства нитрида кремния	13
1.2. Методы получения порошков нитрида кремния	16
1.3. Технологические процессы получения керамики на основе Si_3N_4	20
1.3.1. Методы формования порошков	20
1.3.2. Методы спекания керамики нитрида кремния	21
1.4. Спекорящие добавки для получения керамики нитрида кремния	24
1.5. Сиалоны и свойства керамики на их основе	26
1.5.1. $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и свойства керамики на его основе	32
1.6. Области применения керамики Si_3N_4	38
1.7. Керамические композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$	40
1.7.1. Способы получения керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$	40
1.7.2. Электропроводность керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$	42
2. Методы исследования и исходные материалы	46
2.1. Методы исследования	46
2.1.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)	46
2.1.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	46
2.1.3. Дилатометрический анализ	46
2.1.4. Микротвердость по Виккерсу	47
2.1.5. Плотность и открытая пористость	48
2.1.6. Трещиностойкость	49
2.1.7. Теплопроводность	50
2.1.8. Удельное электросопротивление	53
2.1.9. Термогравиметрия (ТГА)	54
2.1.10. Просвечивающая электронная микроскопия	54

2.1.11. Горячее прессование.....	54
2.2. Исходные материалы и их свойства.....	55
2.2.1. Нитрид кремния	55
2.2.2. Эвтектическая спекающая добавка в системе CaO–Al ₂ O ₃	56
2.2.3. Порошок металлического титана	59
3. Получение композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON и изучение их свойств	60
3.1. Подготовка исходных смесей порошков и определение режима обжига	60
3.2. Свойства керамики Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON	62
3.2.1. Взаимодействие расплава алюминатов кальция и нитрида кремния	62
3.2.2. Влияние содержания спекающей добавки на фазовый состав композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON.....	65
3.2.3. Влияние содержания спекающей добавки на микроструктуру композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON.....	70
3.2.4. ПЭМ композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON	72
3.2.5. Влияние содержания спекающей добавки на КТР композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON.....	81
3.2.6. Влияние температуры обжига и содержания спекающей добавки на механические свойства композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON	82
3.3. Стойкость к окислению и кристаллизация стеклообразной фазы в композитах Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON.....	85
4. Получение композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON–TiN и изучение их свойств ...	90
4.1. Подготовка исходных смесей порошков	90
4.2. Свойства композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON–TiN	91
4.2.1. Влияние содержания титана на фазовый состав композитов Si ₃ N ₄ –Ca–α-SiAlON–TiN	91

4.2.2. Распределение фазы TiN в матрице композитов Si ₃ N ₄ -Ca-α-SiAlON-TiN	93
4.2.3. Изучение механических свойств, удельного электросопротивления и теплопроводности композитов Si ₃ N ₄ -Ca-α-SiAlON-TiN	95
ВЫВОДЫ.....	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	103
Приложение А	120
Приложение Б.....	121
Приложение В	122

ВВЕДЕНИЕ

Керамическим материалам уделяется большое внимание среди исследовательских групп по всему миру. Проводятся исследовательские работы по получению и изучению свойств керамики для применения их в различных отраслях, таких как машиностроение, электротехника, металлургия, медицина, авиастроение и множество других отраслей промышленности.

Особое внимание уделяется высокотемпературной, бескислородной керамике, включающей соединения карбида, нитрида и силицида кремния. Нитрид кремния обладает высокой температурой эксплуатации (до 1500 °С) и изделия на его основе отличаются высокими механическими свойствами, стойкостью к окислению и высокой износостойкостью [1-13]. Высокие термические свойства выгодно отличают данный материал среди остальных видов керамики и делает нитрид кремния конкурентоспособным в производстве режущих инструментов, роликов и шаров подшипников, клапанов и лопаток газотурбинных двигателей. В работах [23-25] проводили исследования по изучению биосовместимости керамики нитрида кремния, тем самым открывается перспектива применения нитридкремниевой керамики в медицине.

Спекание нитрида кремния в чистом виде затруднено в связи с ковалентным типом связи и реализуется при высокой температуре 2200 °С, при которой происходит диссоциация нитрида кремния. Для предотвращения диссоциации и снижения температуры обжига, спекание проводят по жидкофазному механизму с использованием спекающих добавок [26-32]. Выбор спекающих добавок основан не только на снижении температуры спекания, а также на их свойствах. Механические и теплофизические свойства керамических изделий на основе нитрида кремния и конструкционной керамики в целом определяются свойствами межзёренных границ, образуемых из расплава спекающих добавок. В настоящее время проведен ряд исследований по изучению влияния методов спекания и

различных типов оксидных спекающих добавок на физико-механические свойства керамики нитрида кремния. Однако работ, подробно описывающих фазовые превращения и дающих представление о концентрационном влиянии спекающих добавок на фазовый состав керамики, немного.

Большой интерес проявляют к керамике на основе твердых растворов нитрида кремния, кремний алюминий оксонитрид, сокращенно SiAlON (сиалон), в котором атомы Si и N частично замещены атомами Al и O. Керамика на основе сиалона демонстрирует более высокую стойкость к окислению и ползучести при высоких температурах [33-36].

В настоящее время большое внимание уделяется керамике на основе нитрида кремния, как режущему инструменту для работы с труднообрабатываемыми материалами [37-39]. Для повышения эксплуатационных свойств керамических материалов применяют метод армирования матрицы нитрида кремния волокнами карбида кремния, карбида титана [40, 41]. Среди различных методов армирования нитрида кремния, выгодно отличается метод армирования нитридом титана. Композиты на основе нитридов кремния и титана привлекают к себе внимание не только из-за высоких физико-механических характеристик [42-45], так же благодаря электропроводности [46, 47].

Цель работы:

Разработка технологических основ синтеза керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ 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%CaO:51%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 Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON в концентрационном диапазоне 5–50 масс. % алюминатов кальция в интервале температур 1550–1650 °С.
3. Разработка способа получения электропроводящей керамики Si_3N_4 -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 Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON и Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON-TiN.

Научная новизна:

1. Исследовано образование керамических композитов Si_3N_4 - $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ (Ca- α -SiAlON) методом горячего прессования в атмосфере азота в интервале температур 1550–1650 °С при взаимодействии α - Si_3N_4 и легкоплавкой спекающей добавки алюминатов кальция эвтектического состава 49% CaO:51% Al_2O_3 без азот-содержащих компонентов. Установлено, что при увеличении содержания алюминатов кальция в концентрационном диапазоне 5–50 масс. % и температуры обжига в композитах Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON изменяется соотношение α/β - Si_3N_4 и возрастает содержание фазы Ca- α -SiAlON, образование которой обусловлено окислительно-восстановительными реакциями с частичным азотированием оксида алюминия. При содержании алюминатов кальция 40 масс. % и температуре обжига 1650 °С формируется однофазный Ca- α -SiAlON с присутствием межзёренной стеклообразной алюмосиликатной фазы в керамических образцах.
2. Установлено, что относительная плотность, механические свойства композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON, полученных горячим прессованием, при

увеличении содержания добавки алюминатов кальция в интервале 5-40 масс. % снижаются с ростом содержания образующегося Ca- α -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 °С из шихты с 5 и 10 масс. % алюминатов кальция.

3. Стойкость к окислению композитов Si₃N₄-Ca- α -SiAlON при температурах до 1300 °С (по данным термогравиметрических измерений) возрастает пропорционально содержанию Ca- α -SiAlON, а также вследствие образования стеклообразной межзёренной фазы. Установлено, что повторная термообработка композитов при 1600 °С в атмосфере азота, в течение 2 часов позволяет снизить объемную долю стеклообразной фазы путем ее перекристаллизации в Ca- α -SiAlON. Термообработка композитов Si₃N₄-Ca- α -SiAlON с содержанием 30 и 40 масс. % алюминатов кальция, полученных при 1600 °С способствует повышению механических свойств на 5–10 %.
4. Установлено, что формирование электропроводящих композитов Si₃N₄-Ca- α -SiAlON-TiN, происходит при последовательном азотировании титана в полном объеме независимо от содержания титана 5–50 масс. % с последующим жидкофазным спеканием смесей с образованием Ca- α -SiAlON.

Практическая значимость:

Получены керамические материалы Si₃N₄-Ca- α -SiAlON с применением спекающей добавки в системе CaO-Al₂O₃ с эвтектическим соотношением оксидов 49:51 (Тэвт = 1371 °С) методом горячего прессования в интервале температур 1550–1650 °С (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 °С. 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 ($7,56\text{--}1,79$ 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.

Степень разработанности:

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: Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , Yb_2O_3 , 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 с общей формулой $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ($\text{M-}\alpha\text{-SiAlON}$, сиалон), 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, Ca₃N₂). 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.

Положения выносимые на защиту:

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 Ca_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n} (Ca- α -SiAlON).
2. Фазовый состав композитов Si₃N₄-Ca- α -SiAlON зависит от содержания алюминатов кальция 0,5–50 масс. % в исходной смеси, температуры обжига и представлен различным соотношением α -модификаций Si₃N₄ 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 Si₃N₄-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 Si₃N₄-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. %.

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.

Основные результаты исследований в представленной диссертации изложены в 9 статьях, рекомендованных ВАК и 3 патентах РФ.

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

Автор выражает благодарность и признательность научному руководителю д.х.н. Каргину Юрию Фёдоровичу 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, Фёдорову 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.

1. Обзор литературы

1.1. Свойства нитрида кремния

Нитрид кремния Si_3N_4 – наиболее устойчивое соединение азота и кремния в системе Si–N. Имеются сведения о других соединениях (существующих в газовой фазе или рентгеноаморфном состоянии): Si_2N , SiN , Si_2N_2 и Si_2N_3 [48-51]. Нитрид кремния представляет собой тугоплавкий материал с ковалентно-ионным типом межатомной связи, доля ковалентной связи составляет 70 % [8], что главным образом определяет как высокие физико-механические свойства, так и низкую диффузионную активность.

Известны три полиморфных модификации нитрида кремния: альфа, бета и гамма (далее α -, β - и γ - Si_3N_4). Модификации α и β отличаются параметрами решетки «с»: у α - Si_3N_4 приблизительно в два раза больше, чем у β - Si_3N_4 и имеют близкие значения плотности. Структуры α и β модификаций нитрида кремния построены из тетраэдров SiN_4 , в которых каждый атом кремния окружен четырьмя атомами азота, при этом каждый атом азота является общим для трех тетраэдров [6] (рисунок 1).

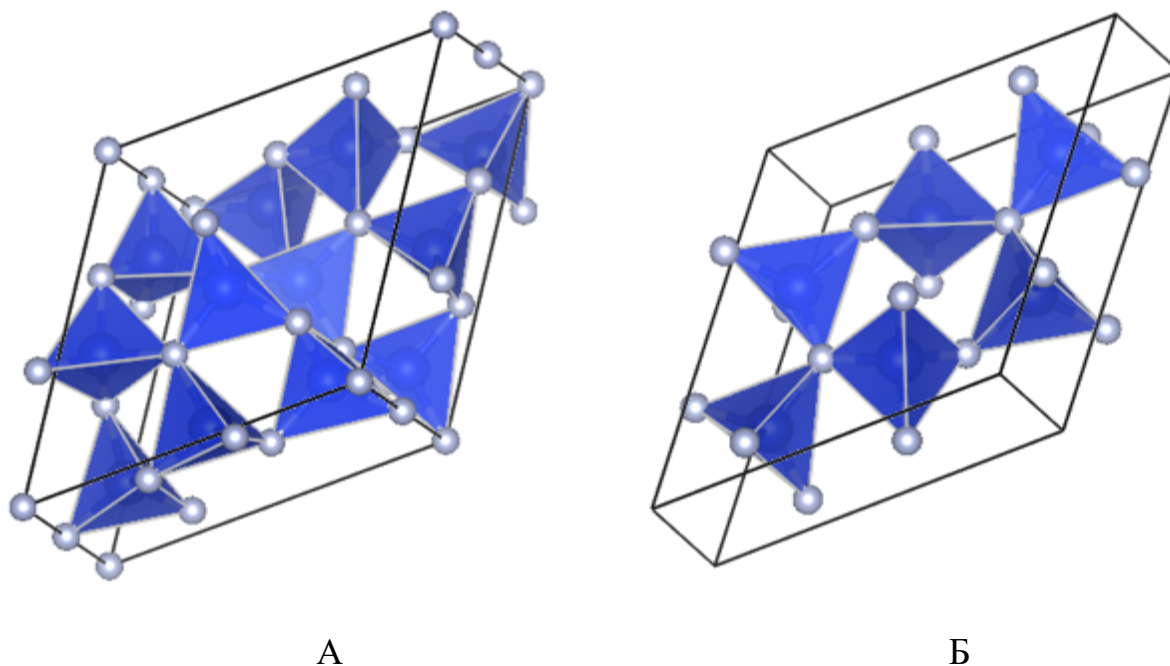


Рисунок 1 – Кристаллические структуры: А – α - Si_3N_4 тригональная; Б – β - Si_3N_4 гексагональная.

β - Si_3N_4 кристаллизуется в гексагональной сингонии, и имеет структурный тип фенакита Be_2SiO_4 [3, 6-8]. β - Si_3N_4 имеет гексагональную структуру с размерами элементарной ячейки $a = 0,760$ нм и $c = 0,291$ нм с пространственной группой $\text{P}6_3/\text{m}$ (таблица 1). Кристаллическая структура α - Si_3N_4 относится к тригональной сингонии, описывается пространственной группой $\text{P}31_c$ с размерами элементарной ячейки $a = 0,781$ нм и $c = 0,559$ нм [9-13].

Фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ переход протекает по механизму растворения с последующей кристаллизацией в жидкой фазе [1]. Подробные исследования механизма фазового перехода нитрида кремния подтверждают $\alpha \rightarrow \beta$ преобразование при температуре 2000 °С и предполагается, что механизм перехода может отличаться от механизма растворение–кристаллизация и проходить через паровую фазу. Энергия активации $\alpha \rightarrow \beta$ превращения нитрида кремния в присутствии жидкой фазы сопоставима с энергией диссоциации Si-N связи 435 ± 38 кДж/моль⁻¹ [12]. Механизм превращения заключается в разрыве Si-N связей, растворении менее стабильного α - Si_3N_4 в жидкой фазе и в переосаждении в более стабильную β -фазу [8]. В [13, 14] установлено, что фазовое превращение нитрида кремния в присутствии оксидных спекающих добавок Al_2O_3 и Y_2O_3 происходит на ранних стадиях образования оксидного расплава, и способствует уплотнению. В работе [15] показано, что термообработка α - Si_3N_4 , полученного методом химического осаждения из газовой фазы, при 1800 °С и давлении азота 19 Бар не приводит к фазовому превращению в β - Si_3N_4 .

Азотирование кремния до 1400 °С сопровождается образованием преимущественно α - Si_3N_4 , в то время как при температуре ≥ 1450 °С образуется термически стабильная β -фаза. Температура образования β - Si_3N_4 существенно зависит от технологии получения, дефектов структуры и содержания примесей в исходном кремнии [4]. Нитрид кремния α -

модификации, полученный методом газозафазного осаждения, не испытывает превращений в β -модификацию при нагревании вплоть до 1800 °С, однако введение добавки MgO способствует образованию β -фазы при 1600 °С [4].

Таблица 1 – Параметры кристаллической структуры Si_3N_4 .

Модификация	Пространственная группа	Период решетки, нм		Длина связи Si–N, нм	Объем элементарной ячейки, нм ³
		<i>a</i>	<i>c</i>		
α	P31c	0,718	0,5591	0,1715– 0,1759	0,29596
β	P63	0,7595	0,2902	0,1704– 0,1767	0,14498
γ	Fd3mc	0,7745	0,7745	1,785– 1,786	0,4645

Модификации нитрида кремния отличаются расположением групп тетраэдров SiN_4 (рисунок 2).

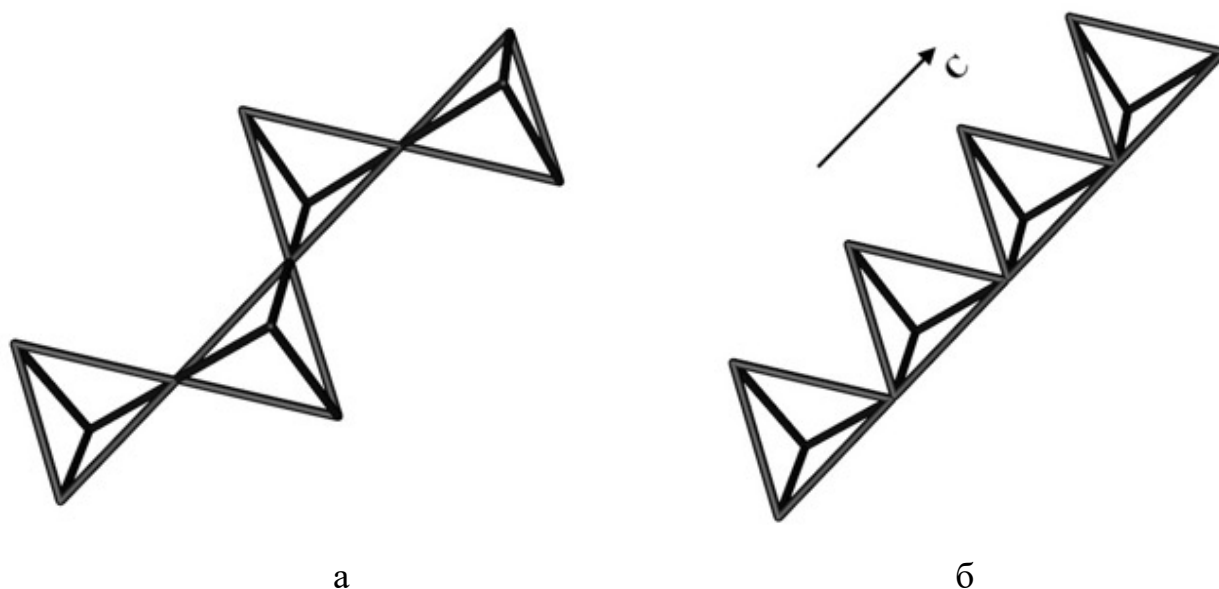


Рисунок 2 – Расположение тетраэдров SiN_4 вдоль оси С: а – расположение тетраэдров в α - Si_3N_4 ; б – в β - Si_3N_4 .

Кубическая γ -модификация, также известная, как $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ была синтезирована в 1999 году методом лазерного нагрева в алмазной ячейке [16]. Установлено, что третья кристаллическая модификация нитрида кремния относится к пространственной группе $Fd\bar{3}m$, имеет кубическую структуру шпинели (рисунок 3) с параметром решётки $a=7,745 \text{ \AA}$. Кубический нитрид кремния считается третьим по твердости материалом после алмаза и кубического нитрида бора. Известно также, что ударно-индуцированным методом при давлении 50 ГПа и температуре около 2400 К возможно преобразовать $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в $c\text{-Si}_3\text{N}_4$ [17-18].

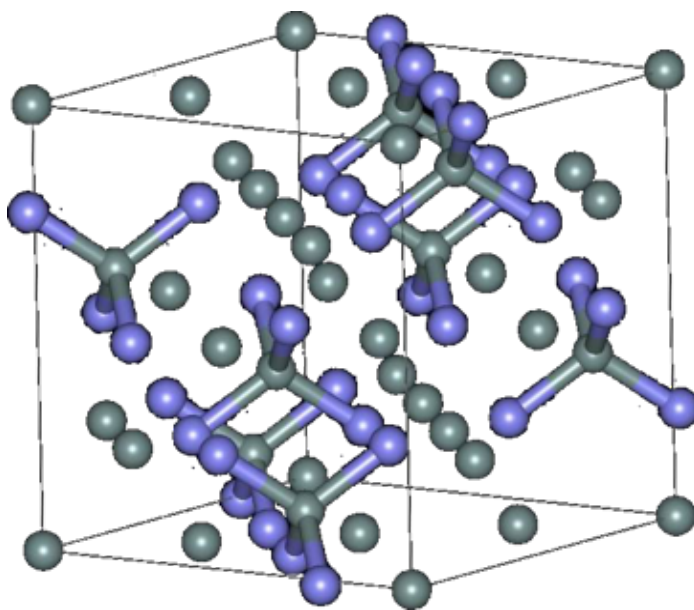


Рисунок 3 – Модель структурной единицы $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Синтез кубического нитрида кремния возможен только при температуре выше 2000 К и давлении выше 15 ГПа. Известно, что γ -модификация нитрида кремния метастабильна и сохраняет свои свойства на воздухе при атмосферном давлении и температуре не более 700 К [16].

1.2. Методы получения порошков нитрида кремния

Методы получения порошков нитрида кремния основаны на нескольких химических процессах:

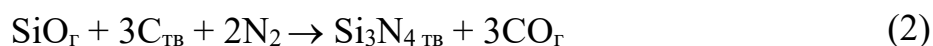
- Синтез из простых веществ (прямое азотирование кремния);
- Восстановление оксида кремния углеродом (карботермическое восстановление);
- Газофазное осаждение;
- Термическое разложение диимида кремния.

Метод синтеза из простых веществ заключается во взаимодействии азота или аммиака с кремнием в твердом состоянии или жидком состоянии при 1000–1500 °С. Существует несколько разновидностей технологий, основанных на синтезе из простых веществ, однако основными являются: плазмохимический синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и синтез в печах сопротивления. При получении порошков Si_3N_4 азотированием кремния используют порошки с размерами частиц в диапазоне 25–50 мкм, реже до 100 мкм. Дисперсность и чистота исходного порошка кремния главным образом влияют на свойства получаемого порошка Si_3N_4 , поэтому нежелательно использовать более грубые либо мелкие порошки, поскольку использование первых требует более длительных выдержек, в то время как использование мелких порошков приводит к их спеканию на стадии азотирования [4, 7]. Использование добавок MgN , FeCl_3 , Fe_2O_3 , также BaF_2 позволяют повысить выход нитрида кремния преимущественно α -модификации [4, 52].

Процесс азотирования проводится в две стадии, во время которых происходят частичное, а затем полное азотирование кремния. Первую стадию проводят в интервале температур 1100–1200 °С, главным образом избегая плавления кремния, до его связывания в Si_3N_4 от 30–40 % исходного кремния. На втором этапе происходит полное азотирование кремния при 1450–1650 °С [4, 53, 54].

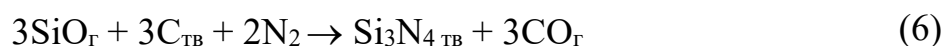
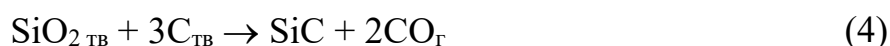
Метод карботермического синтеза, основанный на восстановлении диоксида кремния углеродом в атмосфере азота или аммиака, является самым ранним способом получения нитрида кремния в промышленности. Нитрид кремния образуется в результате последовательно протекающих

реакций, при которых происходит азотирование смеси порошков диоксида кремния и углерода в атмосфере азота в интервале температур 1400-1500 °С. Процесс карботермического синтеза описывают уравнения реакций:



Согласно уравнениям реакций 1–2 образование нитрида кремния происходит из газовой фазы. Увеличение выхода нитрида кремния происходит при изменении мольного отношения C/SiO₂ от 1 до 20. Так же известно, что добавление оксида железа в шихту в количестве 10 % позволяет повысить выход нитрида кремния.

При мольном отношении < 3 реакция протекает с преимущественным образованием карбида кремния, выход нитрида кремния не превышает 2-4 % [4, 22]. Процесс протекает по следующим уравнениям реакций:

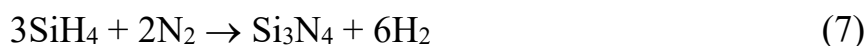


Методом карботермического синтеза получают порошки нитрида кремния преимущественно α-фазы. Также как метод прямого азотирования кремния, метод карботермического синтеза обладает рядом преимуществ, связанных, прежде всего, с доступностью реагентов углерода и кремнезема.

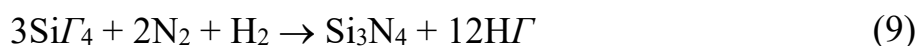
Одним из наиболее перспективных методов получения порошков нитрида кремния является плазмохимический синтез (ПХС). ПХС

проводится в азотно-аргонной плазме при 5000-10000 К и позволяет получать высокодисперсный нитрид кремния с высокой чистотой. В качестве исходного сырья используют высокодисперсные порошки кремния. Нитрида кремния, полученный методом ПХС имеет размер частиц в диапазоне 0,01–0,1 мкм [55].

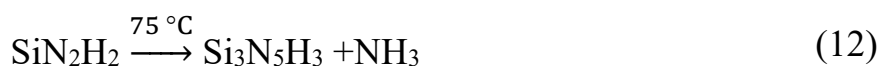
Метод синтеза Si_3N_4 газофазным осаждением основан на взаимодействии силана или галогенидов кремния с аммиаком, азотом или азотоводородной смесью в интервале температур 1000-1200 °С [7]. Образование нитрида кремния из силана с азотом или с аммиаком протекает по уравнениям реакций:



Процессы взаимодействий галогенидов кремния с азотоводородной смесью или аммиаком с образованием нитрида кремния проходят по уравнениям реакций:



Нитрид кремния, полученный методом газофазного осаждения, отличается высокой чистотой (около 99,9 %) и дисперсностью 0,1–3 мкм. Известно, что при взаимодействии тетрахлорида кремния SiCl_4 с аммиаком в условиях комнатной температуры происходит образование соединения диимидмоносилана SiN_2H_2 (уравнение реакции 11), которое в дальнейшем подвергается термическому разложению при температуре 1000 °С (уравнения реакций 12, 13) [7, 56].



Полученный данным методом нитрид кремния является аморфным и кристаллизуется при дальнейшей термообработке при температуре 1300–1400 °С в α - Si_3N_4 . Для получения нитрида кремния β -модификации аморфный нитрид кремния кристаллизуют при более высокой температуре 1550 °С [57].

1.3. Технологические процессы получения керамики на основе Si_3N_4

1.3.1. Методы формования порошков

Приготовление керамических порошков является одной из основных составляющих процессов технологии керамики, которая так же включает разновидности, как формование сырых полуфабрикатов, так и различные методы спекания. Получение технической конструкционной керамики с высокой плотностью, близкой к теоретической, имеющей бездефектную и тонкодисперсную структуру – является основной задачей технологии конструкционной керамики. Для их решения применяются различные методы формования, такие как:

- полусухое прессование (статическое, динамическое, вибрационное);
- изостатическое и квазиизостатическое прессование в эластичных оболочках;
- плазменное распыление кремния;
- литье водных суспензий и термопластичных шликеров.

Полусухое прессование порошков нитрида кремния в стальных пресс-формах проводится при удельном давлении 100–250 МПа. При формовании

порошков данным методом для улучшения прессуемости и облегчения взаимной перегруппировки частиц порошка используют временные связующие вещества (поливинилпирролидон, акрил, полиэтиленгликоль и др.) в количестве до 10 масс. %. При статическом прессовании в стальных пресс-формах возникают трудности при получении изделий сложной формы, к которым предъявляются требования к равномерности по всему объему. Поэтому для получения керамических изделий широко распространены методы изостатического и квазиизостатического прессования [3, 58].

Изостатическое и квазиизостатическое прессование позволяют получать порошковые компакты сложных форм. Данные методы отличает то, что для передачи давления используют эластичные оболочки. В случае с изостатическим прессованием давление на оболочку передается через жидкую среду (глицерин, веретенное масло), для квазиизостатического прессования применяют металлические формы. Благодаря всестороннему сжатию рабочей среды достигается большая плотность полуфабрикатов, чем при аналогичном давлении статичного прессования в стальных пресс-формах. Вследствие этого обеспечивается уменьшение внутренних напряжений и максимальная равномерность прессовок, что предотвращает деформацию при обжиге [58].

Один из наиболее распространенных методов формования порошков из нитрида кремния – шликерное литье в пористые формы и литье термопластичных шликеров с использованием парафина или воска в металлические формы. Так же широко применяется метод плазменного распыления кремния на стальные формы. Данные методы формования зачастую распространены в технологии реакционноспеченного нитрида кремния и позволяет получать изделия сложных форм [3].

1.3.2. Методы спекания керамики нитрида кремния

Порошки нитрида кремния слабо поддаются спеканию без приложения внешнего давления и без использования спекающих добавок [3]. Для

предотвращения деградации свойств керамики, связанной с образованием аморфных межзёренных границ, применяют метод реакционного спекания.

Для получения реакционноспеченного нитрида кремния (РСНК) используют элементарный кремний. Процесс реакционного спекания нитрида кремния сопровождается существенным приростом массы на 66,6 % и объема на 22 % [1, 59]. Для РСНК преобладающими дефектами являются поры, которые образуются в результате азотирования при температуре ниже температуры плавления исходного кремния [3]. РСНК материалы характеризуются высокой пористостью 20 – 30 % с содержанием нитрида кремния α и β фазы 60 – 80 %, оксонитрида кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и свободного кремния [3]. Особенность получения высокоплотных изделий, с плотностью выше 80 %, связана с использованием высокоплотных кремниевых компактов. Уплотнение и заполнение пор протекают совместно с азотированием и образованием нитрида кремния [1, 59]. Соотношение образующихся фаз α и β - Si_3N_4 зависит от температуры реакционного спекания и с увеличением температуры близкой к точке плавления кремния преобладает фаза β - Si_3N_4 [1, 60]. Азотирование пористых заготовок приводит к получению нитрида кремния с высокой долей α - Si_3N_4 , что свидетельствует о возможном завершении азотирования до начала плавления кремния ввиду более эффективного доступа азота в объем заготовки [61]. Увеличению соотношения α/β фаз нитрида кремния также способствует присутствие примесей в исходном кремнии.

Горячее прессование (ГП) керамических порошков один из наиболее распространенных методов получения высокоплотных керамических изделий. Метод ГП осуществляется при температуре 0,5 – 0,8 от температуры плавления спекаемого материала. Спекание керамики с одновременным приложением давления обеспечивает получение высокоплотной (>95 %) и прочной (>600 МПа) керамики [59]. Мелкозернистая структура горячепрессованной керамики достигается за счет спекания при относительно низкой температуре и меньшем времени изотермической

выдержки. К недостаткам метода ГП относится ограничение форм изделий ввиду однонаправленного прессования.

Метод горячего изостатического прессования (ГИП) совмещает достоинства метода ГП и позволяет получать высокоплотные изделия из нитрида кремния сложных форм. Метод ГИП заключается в помещении предварительно сформованного полуфабриката в герметичную оболочку-контейнер из тугоплавкого стекла, стали или платины, которую подвергают горячему прессованию посредством давления инертного газа [58]. При нагревании оболочка-контейнер размягчается и равномерно передает изостатическое давление газа по всей площади заготовки, обеспечивая равноплотность изделия. Выбор материала оболочки-контейнера основан исходя из относительной пластичности в условиях прессования и инертности по отношению к спекаемым материалам [58].

Спекание керамики нитрида кремния без приложения внешнего давления (свободное спекание) осуществляется при температуре более 0,85 температуры плавления [3]. Свободное спекание керамики чаще применяется для уплотнения заготовок сложных форм, полученных методом шликерного литья.

Микроволновое спекание является перспективным и энергоэффективным методом получения изделий из нитрида кремния. Сравнительно с традиционными методами спекания (ГП, свободное спекание, РСНК и ГИП) преимущество метода микроволнового спекания заключается в высокой скорости нагревания и в более низкой температуре, необходимой для спекания нитрида кремния. В работах [62, 63] исследовали свойства керамик нитрида кремния, полученных микроволновым спеканием, свободным спеканием и ГП. Авторы отметили, что относительная плотность образцов, спеченных микроволновым излучением, достигала 99 %, а образование стержнеобразных зёрен β - Si_3N_4 проходило при 1600 °С.

1.4. Спекающие добавки для получения керамики нитрида кремния

Нитрид кремния характеризуется низкой диффузионной активностью, поэтому получение керамики нитрида кремния с высокой плотностью возможно обжигом при высоких температурах с использованием спекающих добавок [3, 4]. Порошок нитрида кремния медленно окисляется при 900 °С, а при 1200 °С и выше на поверхности нитрида кремния образуется аморфный кремнезем. Спекание с участием жидкой фазы позволяет получать керамические изделия с плотностью близкой к теоретической. Для этого в исходную порошковую смесь вводят спекающие добавки, образующие расплав, в котором происходит граничное растворение зёрен, диффузия и перекристаллизация [7]. Высокочистые нитридкремниевые керамические материалы сохраняют высокий уровень свойств, вплоть до 1500 °С, в связи с этим выбор спекающих добавок в большей степени определяет уровень механических и термических свойств спеченной и горячепрессованной керамики [1]. Использование спекающих добавок зачастую приводит к образованию твердых растворов либо сложных оксидных фаз.

Известны методы уплотнения нитрида кремния, позволяющие получать керамику с высокими значениями механических свойств без использования спекающих добавок. В работах [64, 65] методом горячего изостатического прессования при температуре 1900 °С и давлении 5 ГПа получены плотные образцы керамики на основе β -Si₃N₄ без использования спекающих добавок. Однако спекание в присутствии спекающих добавок позволяет в значительной степени снизить температуру обжига и давление прессования. Наиболее часто в качестве спекающих добавок используют оксиды металлов, которые могут образовывать стеклообразные области межзёренных границ, либо взаимодействуют с нитридом кремния с образованием твердых растворов.

Образование стеклообразной фазы в области межзёренных границ приводит к существенному снижению потенциальных свойств керамики, поэтому выбор спекающих оксидных добавок, позволяющих контролировать

свойства зернограничной фазы, позволит приблизить уровень механических и термических свойств к теоретическим значениям. Оксидные спекающие добавки, такие как: 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 так же другие оксидные и неоксидные соединения: BeO, AlN, Al₂O₃–AlN, Y₂O₃–AlN и др., которые кристаллизуются в виде твердых растворов нитрида кремния – силанонов [66].

Несмотря на широкую разновидность добавок, их взаимодействие с нитридом кремния основано, прежде всего, на тройных системах Si₃N₄–R_nO_m–SiO₂. Поскольку на поверхности частиц порошка нитрида кремния всегда содержится неопределенное количество SiO₂, то вводимые спекающие добавки первоначально взаимодействуют с SiO₂, поэтому процессы спекания нитрида кремния со спекающими добавками рассматривают, опираясь на тройную систему [67–70]. В таблице 2 представлены встречающиеся в литературе оксидные спекающие добавки и соответствующие температуры образования расплава при их взаимодействии с SiO₂

Таблица 2 – Спекающие добавки, применяемые в получении керамики нитрида кремния.

Добавка	Температура и метод обжига	Температура образования расплава при взаимодействии с SiO ₂	Фазовый состав керамики
MgO	ГИП, 1800 °С	1390 °С	β-Si ₃ N ₄ , Mg ₂ SiO ₄ , MgSiO ₃ [71]
Y ₂ O ₃	ГИП, 1900 °С	1440 °С	β-Si ₃ N ₄ , Y ₂ Si ₂ O ₇ , YSiO ₂ N [72]
CeO ₂	ГП, 1700 °С	1470 °С	β-Si ₃ N ₄ , Ce ₂ SiO ₅ , Ce ₄ Si ₂ O ₇ N ₂ [73]
ZrO ₂	ГП, 1800 °С	1590 °С	β-Si ₃ N ₄ , m-ZrO ₂ , Si ₂ N ₂ O [74]

Y ₂ O ₃ – Al ₂ O ₃	1750 °C	1470 °C	β-Si ₃ N ₄ , Y–SiAlON [75]
---	---------	---------	--

В работе [69] проведены исследования по спеканию нитрида кремния с различными спекающими добавками и установлено, что температура образования жидкой фазы значительно ниже наименьшей температуры солидуса в соответствующих системах R_nO_m–SiO₂. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что содержащийся азот способствует снижению температуры эвтектики.

Спекающие добавки, образующие M-α-сиалоны, в основном представляют собой оксиды металлов Li, Ca, Mg, Y [76], а также других редкоземельных элементов: Nd, Sm [77], Yb [78] (за исключением La, Pr, Ce и Eu). Катионы перечисленных металлов существенно определяют стабильность M-α-сиалонов и свойства керамики. Предел растворимости катионов-стабилизаторов и термическая стабильность материалов возрастают по мере уменьшения радиуса катиона.

1.5. Сиалоны и свойства керамики на их основе

Спекание при высоких давлениях с использованием спекающих добавок, позволяют получать плотные керамические изделия из нитрида кремния при 1700–1900 °C. Тем не менее, применение спекающих добавок оксидов редкоземельных элементов обуславливает возникновение жидкой фазы M–Si–O–N, которая образует стекловидные фазы в областях межзёренных границ. В свою очередь, стекловидная зернограничная фаза существенно влияет на высокотемпературные, механические и химические свойства, определяющие срок службы конечного изделия. К перспективным способам решения перечисленных недостатков относится частичная замена связей Al–O, Al–N и Si–N в гексагональной кристаллической решетке нитрида кремния с образованием твердого раствора – SiAlON.

Сиалоны, как отдельный класс керамики, представляют собой твердые растворы нитрида кремния и являются его изоструктурными соединениями (М- α -сиалоны, β -сиалон, О-сиалон, 15R- и 21R-сиалоны и др.). Керамика на основе сиалонов отличается высокой износостойкостью и высокими механическими свойствами [4, 7, 33-36, 79]. Преимущество керамики на основе сиалонов перед нитридом кремния заключается в меньшей скорости окисления, тем самым открывается перспектива применения сиалонов при условиях высоких температурах и агрессивных сред [1]. Помимо того, что сиалоны обладают свойствами, сравнимыми или даже превосходят нитрид кремния, они характеризуются лучшей спекаемостью [80].

Четырехкомпонентная система Si–Al–O–N может быть представлена тетраэдром, каждая вершина которого представляет атом соответствующего элемента (рисунок 4) [79]. Образование β -сиалона основано на частичном замещении атомов Si^{4+} на Al^{3+} и N^{3-} на O^{2-} в кристаллической решетке нитрида кремния, тем самым повышает интерес и расширяет области применений керамики нитрида кремния за счет уникальных свойств [79, 81].

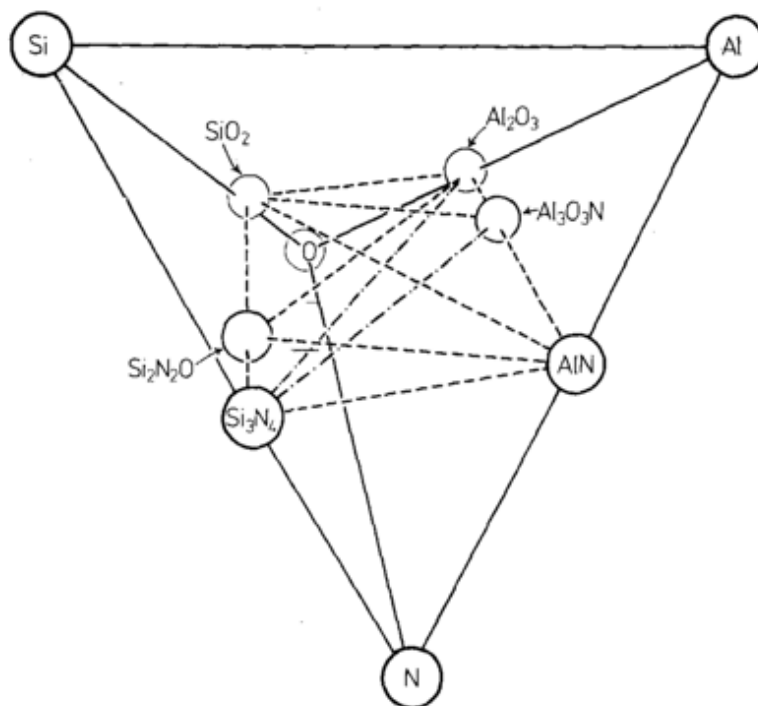


Рисунок 4 – Тетраэдрическое представление системы Si–Al–O–N [76].

В качестве конструкционной керамики α - и β -сиалоны представляют особый интерес. Область образования M- α -сиалона представлена ограниченной двумерной фазовой областью в плоскости $\text{Si}_3\text{N}_4\frac{4}{3}(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{AlN}) - \text{MN}\cdot 3\text{AlN}$ фазовой диаграммы M-Si-Al-O-N [35]. Фаза M- α -сиалона в системе M-Si-Al-O-N стабилизируется катионами металлов, таких как литий, кальций, магний, иттрий и редкоземельных металлов, кроме церия, лантана и европия [82]. Замещение протекает по двум механизмам: 1 – аналогично механизму замещения Si-N на Al-O в β -сиалоне; 2 – при дальнейшем замещении Si^{4+} на Al^{3+} с сохранением электронного баланса при внедрении катионов металлов в решетку [35].

На рисунке 5 изображена фазовая диаграмма системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1750 °C. Особый интерес вызывает фаза, представленная областью образования фазы β -сиалона, которая характеризуется широкой областью гомогенности, описываемой формулой $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, где $z = 0 \sim 4,2$. Однако наиболее подробно изучен β -сиалон, содержащий примерно равные концентрации кремния и алюминия $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ($z = 3$). Керамика на основе соединения $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ обладает как высокими механическими свойствами, так и хорошей спекаемостью и по механическим свойствам аналогична $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. По окислительным свойствам β -сиалон сопоставим с оксидом алюминия. Область фазы O-сиалона, так же представленная на рисунке 5, является производным соединением оксонитрида кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и характеризуется более высокой стойкостью к окислению на воздухе по сравнению с керамикой Si_3N_4 [79, 83].

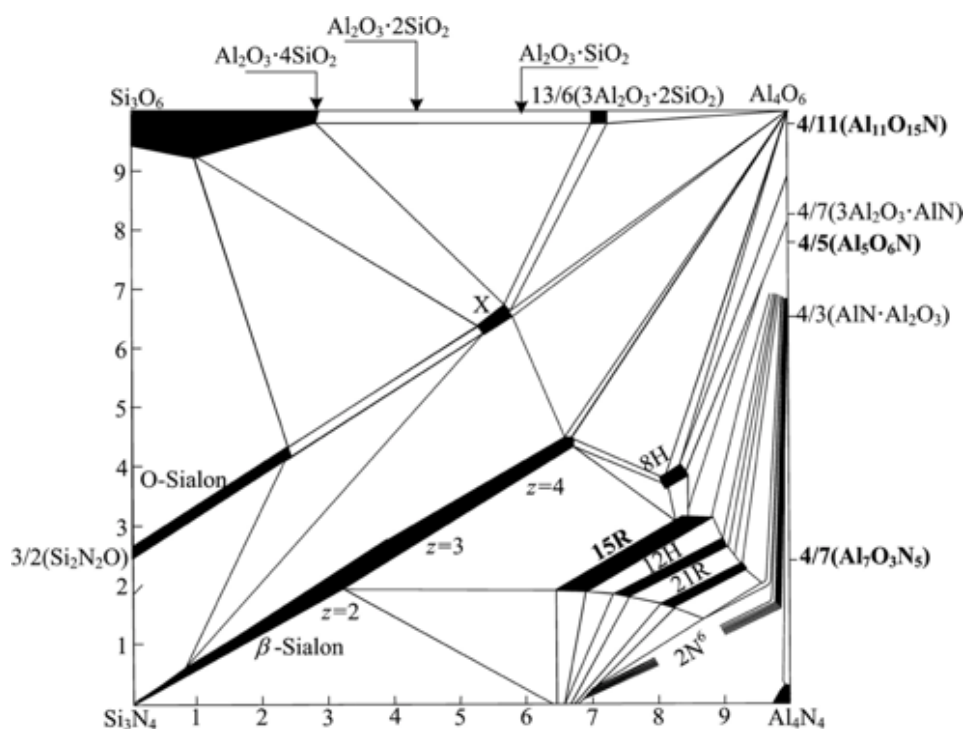


Рисунок 5 – Фазовое отношение в системе SiAlON при температуре 1750 °C [79].

В кристаллической структуре α -нитрида кремния на элементарную ячейку приходится два междоузлия, которые могут занимать катионы металлов $M = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Y}$ (рисунок 6). Таким образом, образование твердых растворов с кристаллической структурой $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ реализуется в более сложных системах $M\text{-Si-Al-O-N}$ [34, 79, 83, 84]. Общая формула M - α -сиалонов представлена, как $M_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, в которой m и n – связи Al-N и Al-O , заменяющие Si-N в элементарной ячейке $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

По сравнению с керамикой на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, M - α -сиалоны обладают более высокой стойкостью к ползучести и окислению, а также повышенной твердостью. С другой стороны, из-за равноосной формы зерна вязкость разрушения керамики M - α -сиалонов ниже [85, 86].

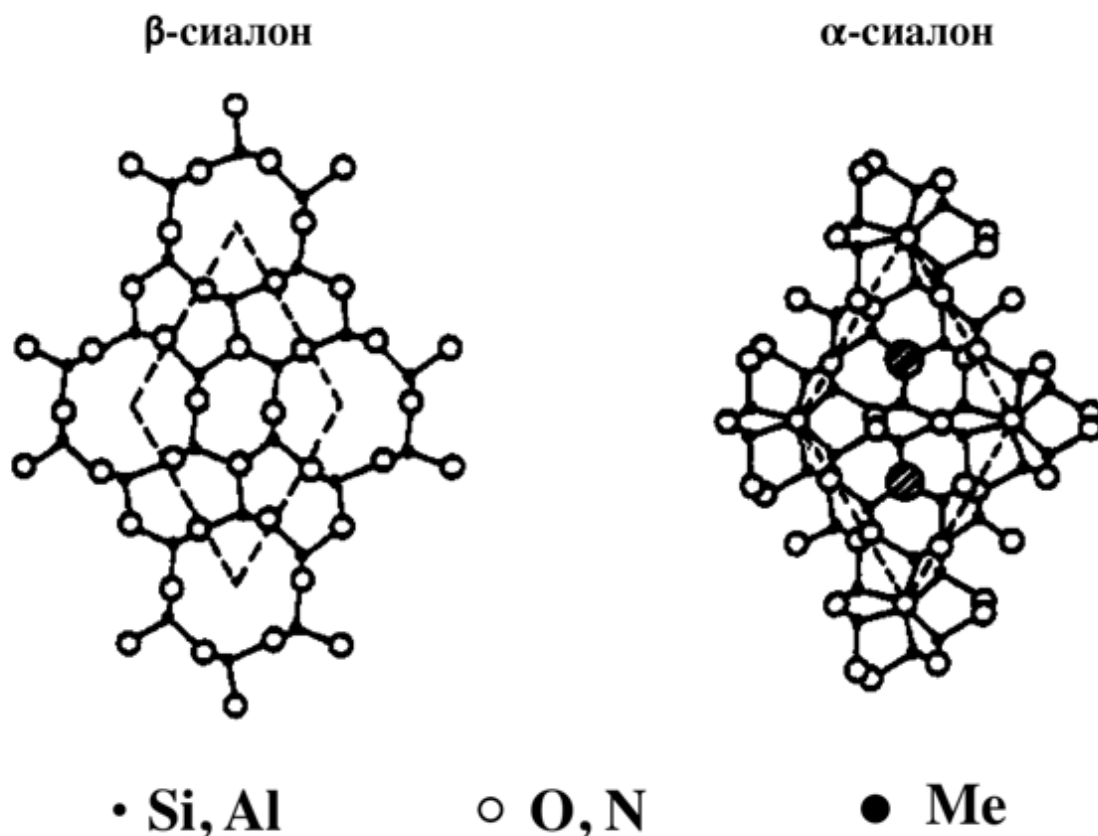


Рисунок 6 – Проекция кристаллической структуры β - и M - α -сиалона.

Получение керамики на основе SiAlON с высокой степенью кристалличности является сложной задачей, поскольку высокое содержание азота приводит к образованию оксонитридной жидкой фазы с высокой вязкостью [34, 87]. По мере образования α -SiAlON количество жидкой фазы постепенно уменьшается за счет включения в кристаллическую структуру катионов металлов, присутствующих в оксидных спекающих добавках, которые в противном случае остаются в виде остаточных аморфных фаз, ухудшающих высокотемпературные свойства [35, 88]. Методом горячего изостатического прессования в стеклянной оболочке возможно получить керамику на основе α -SiAlON без остаточной стеклообразной фазы [34]. Известно, что повторная термообработка, как способ превращения остаточных стеклофаз в кристаллическую фазу, способствует увеличению механических свойств при повышенных температурах [89].

Остаточная фаза оксонитрида, локализирующаяся в областях межзёренных границ и внедренные катионы металлов в решетку нитрида кремния являются центрами фононного рассеяния и приводят к снижению теплофизических свойств керамики [90]. В работе [91] показано, что разновидность оксидных спекающих добавок, образующих фазу М- α -сиалон, при одинаковом содержании по-разному влияют на теплопроводность керамики. Добавление 4 масс. % MgO почти не влияет на теплопроводность, а добавление Al₂O₃ приводит к снижению теплопроводности более чем в 2 раза.

Механические свойства сиалонов отличаются, что, отчасти, связано с различиями в составе, микроструктуре и методами получения керамики. В работе [92] приведены обобщенные результаты испытаний образцов керамики $(Y_x(Si,Al)_{12}(O,N)_{16})$ ($0,33 \leq x \leq 0,8$) и $(Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z})$ ($0 \leq z \leq 4,2$) на микротвердость по Виккерсу и вязкость разрушения K_{Ic} (рисунок 7 а, б).

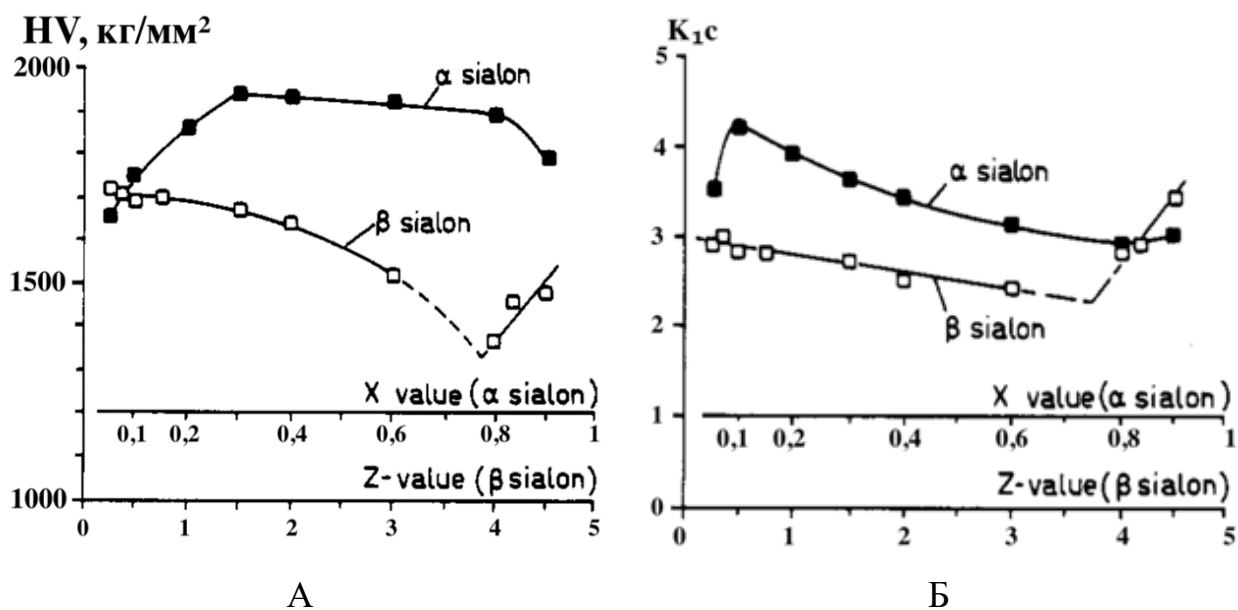


Рисунок 7 – А – значения микротвердости по Виккерсу (кг/мм²) образцов Y- α -сиалон и β -сиалон; Б – значения K_{Ic} (МПа/м^{1/2}) образцов Y- α -сиалон и β -сиалон [92].

Микротвердость по Виккерсу и трещиностойкость (K_{Ic}) γ - α -сиалона выше, чем у β -сиалона, однако значения K_{Ic} керамики γ - α -сиалона линейно снижается из-за увеличения доли аморфной межкристаллитной фазы. Увеличение содержания стержнеобразных зёрен в керамике β -SiAlON ($z \geq 4$) приводит к повышению трещиностойкости [92].

В работах [93-95] установлена возможность фазовой трансформации α -сиалона в β -модификацию при проведении повторной термообработки. Механизм $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации заключается в перекристаллизации α -сиалона в β -сиалон и образованием межкристаллитной фазы с высоким содержанием редкоземельных элементов. Образование β -сиалона протекает интенсивнее при увеличении температуры термообработки [35, 96].

Керамика α -сиалонов, содержащих катионы редкоземельных металлов демонстрирует тенденцию к $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации при температурах ниже 1650 °C [97]. Исследования термических свойств керамики в системе Ca- α -сиалона в работах [98, 99] показали, что Ca- α -сиалон проявляет большую термическую стабильность и более устойчив к $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации.

1.5.1. Ca- α -SiAlON и свойства керамики на его основе

В настоящее время работ по изучению керамики Ca- α -сиалона немного. Система M- α -сиалон представлена общей формулой $M_xSi_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$, где $x < 2$, а M – модифицирующий катион металла. Некоторые α -сиалоны, содержащие оксиды редкоземельных металлов тщательно исследованы, в частности для систем γ - α -сиалон, Sm- α -сиалон составлены подробные диаграммы фазовых отношений [99, 99]. В работе [100] проведены исследования свойств керамики Ca- α -сиалона, по результатам которых построена фазовая диаграмма (рисунок 8). Широкая область образования Ca- α -сиалона, представленная на рисунке 8, значительно шире большинства M- α -сиалонов [12, 100, 101].

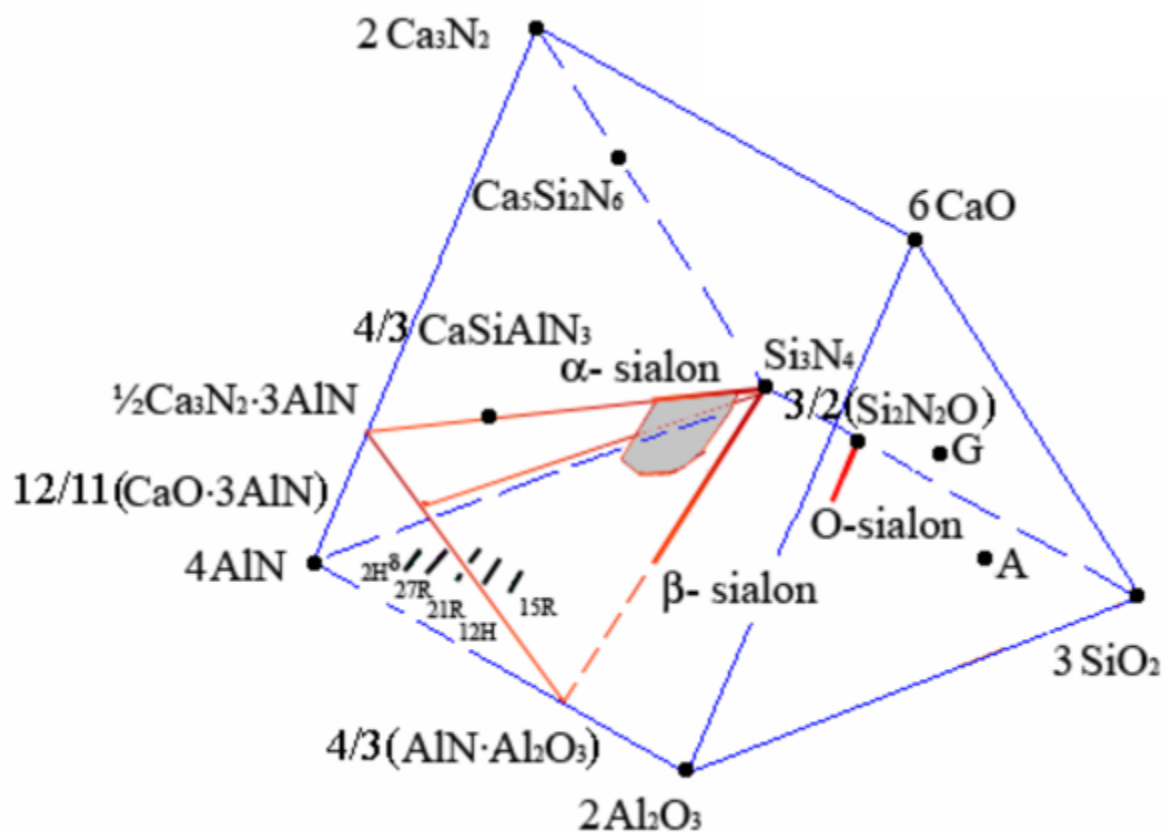


Рисунок 8 – Схематическое изображение области образования Ca- α -SiAlON [100].

Керамика на основе Ca- α -сиалона характеризуется высокой износостойкостью, способна сохранять высокий уровень механических свойств при высокой температуре и в окислительной среде [102]. Твердость керамики на основе Li- α -сиалона [103] и Ca- α -сиалона [104] выше по сравнению с керамикой β -сиалона, однако вязкость разрушения ниже, что обусловлено самоармированной микроструктурой β -сиалона.

В работах [104, 105] методом реакционного спекания получены образцы керамики на основе Ca- α -сиалона. В частности, при температуре 1550 °C с использованием CaCO₃, Al₂O₃, Si и Al в качестве исходных компонентов и различных спекающих добавок Y₂O₃, TiO₂ и Fe₂O₃ были получены образцы керамики с разным содержанием Ca- α -сиалона [105]. Установлено, что увеличение содержания Ca- α -сиалона происходит при

добавлении оксида иттрия. Результат объясняется образованием сложного расплава с низкой вязкостью, который кристаллизуется в Са- α -сиалон.

Получение керамики Са- α -сиалона с удлиненной формой зёрен методом спекания без давления при температуре 1800 °С подробно описано в работах [106, 107]. Установлено, что при постоянном соотношении Si/Al, изменение соотношения N/O по-разному оказывает влияние на формирование микроструктуры. В исследовании [108] установлено, что одновременное увеличение соотношений N/O и Ca/Al в керамике, полученной горячим прессованием при 1800 °С и давлении 35 МПа, 4 ч., приводит к изменению микроструктуры с образованием удлиненных зёрен Са- α -сиалона. В работе [109] зафиксирован анизотропный рост зёрен в керамике Са- α -сиалона при увеличении содержания кальция в исходной шихте. Образование стержнеобразных зёрен представляет особый интерес ввиду потенциального увеличения механических свойств, таких как прочность на изгиб и трещиностойкость [107, 110]. Такие механизмы, как перекрытие трещин и вытягивание зёрен способствуют увеличению механических характеристик.

Керамика Са- α -сиалона характеризуется высокой термической стабильностью. Большинство М- α -сиалонов, стабилизированных редкоземельными металлами, склонны к фазовой трансформации с образованием β -сиалона в интервале температур 1300-1600 °С [111-114]. Наряду с полученными результатами работ [97, 102] о превращении Са- α -сиалона в β -сиалон установлено, что кислород обогатненные Са- α -сиалоны стабильны при термообработке и, вероятно, являются наиболее термически стабильными сиалонами в широкой области гомогенности. Кинетика $\alpha \rightarrow \beta$ превращения сиалонов зависит от соотношения O/N и содержания стекловидной фазы, которая участвует в механизме фазового превращения. Так, в азот-обогащенных Са- α -сиалонах фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение не происходит из-за более высокой вязкости расплава зернограницной фазы.

Ориентировочные области образования кислород обогатненных и азот обогатненных Ca- α -сиалонов представлены на рисунке 9.

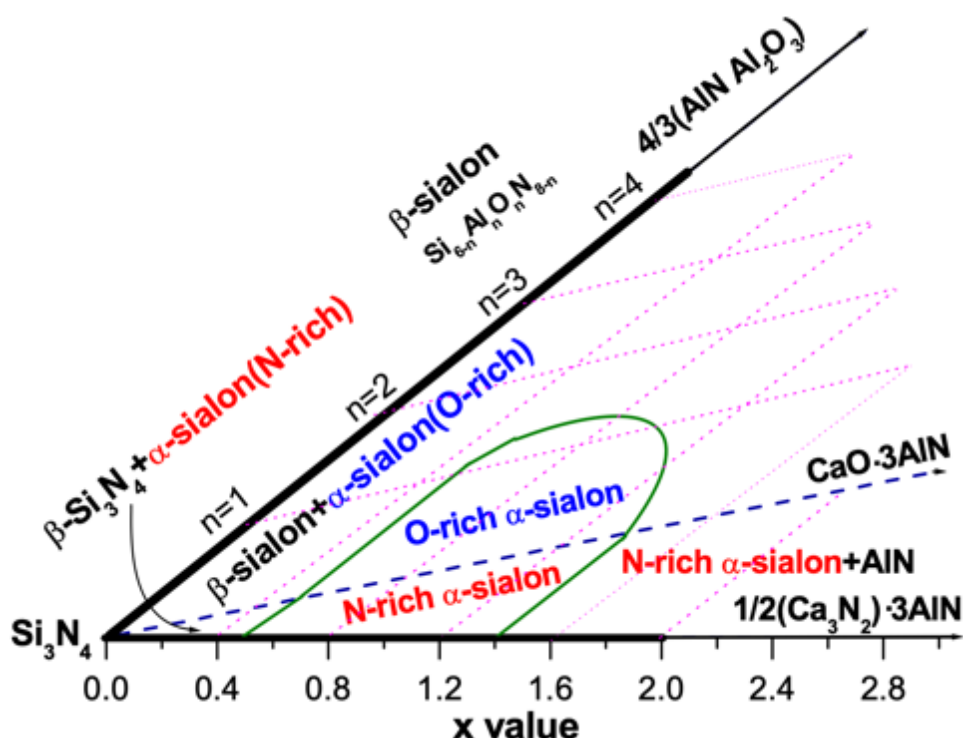


Рисунок 9 – Ориентировочная область образования Ca- α -SiAlON.

Керамика M- α -сиалонов может содержать стеклообразные фазы, которые можно описать как оксонитридные стекла. Оксонитридные стекла впервые были обнаружены как зернограничные фазы в керамике нитрида кремния [36, 75, 115] и представляют собой особые виды силикатных или алюмосиликатных стекол, в которых атомы кислорода в сетке стекла частично заменены атомами азота. Область образования оксонитридных стекол в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием 10 масс. % Si_3N_4 представлена на рисунке 10.

Наличие остаточных оксидных аморфных зернограничных фаз в керамике нитрида кремния зачастую приводит к ухудшению термических свойств, поскольку стекловидная фаза обладает относительно низкой температурой плавления. Однако, при замещении одного из пяти атомов кислорода на азот в сетке алюмосиликатных стекол повышается модуль

Юнга на ~25% относительно эквивалентного оксидного стекла. В исследованиях [116-118] установлено, что увеличение содержания азота в оксонитридных стеклах способствует повышению механических свойств и температуры стеклования.



Рисунок 10 – Область стеклообразования в системе CaO–SiO₂–Al₂O₃ при 1600 °C. Указанная композиция содержит 10 масс. % Si₃N₄.

Оксонитридные стекла, как и другие силикатные стекла, могут подвергаться кристаллизации при термообработке. Известны работы по исследованию кристаллизации межзёренных аморфных фаз, в том числе с образованием сиалонов, в результате отжига керамики. В исследовании [119] изучали кристаллизацию оксонитридных стекол, полученных при плавлении шихты Ca₂₄Al₁₅Si₆₁O₈₂N₁₈ (экв. %) при температуре 1600 °C в атмосфере азота. В результате двухступенчатого отжига 900 °C, 2 ч + 1150 °C, 2 ч в атмосфере азота образуется геленит (Ca₂Al₂SiO₇), как основная кристаллическая фаза и анортит (CaAl₂Si₂O₈), как вторичная кристаллическая фаза. Образование геленита в результате отжига оксонитридных стекол было также зафиксировано в работах [119-121] и предполагается, что азот может размещаться в кристаллической решетке геленита.

Известно, что свойства М- α -сиалонов в том числе зависят от размера внедряемых в решетку катионов. Исследования [114] установили связь между размером катионов (например Nd, Sm, Dy, Yb) и образованием β -сиалона после термообработки керамики. Результаты термообработки при 1450 °С в течение 720 часов показали, что чем больше размер катиона, тем выше интенсивность фазовой $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации сиалонов.

В работе [102] представлены результаты исследований по изучению $\alpha \rightarrow \beta$ трансформации методом термообработки горячепрессованных керамических образцов Са- α -сиалона, полученных при 1600 °С. Термообработка при 1750 °С способствует образованию β -сиалона, в то время как при более низких температурах 1450–1600 °С образования β -фазы не происходило. Термическая стабильность Са- α -сиалона, обусловлена оксонитридными фазами на границах зёрен, которые замедляют фазовое превращение и окисление [102].

В таблице 3 приведены результаты работ по получению и изучению свойств порошков и керамики Са- α -сиалона: исходные компоненты, методы получения и основные результаты.

Таблица 3 – Основные результаты работ по получению порошков и керамики Са- α -сиалона.

Исходные материалы	Метод получения	Предмет исследования	Основные результаты	Ссылка
α -Si ₃ N ₄ , α -Al ₂ O ₃ , Si, Al, CaCO ₃ , Y ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃	Синтез в атмосфере N ₂	Влияние температуры спекания, добавок оксидов иттрия, титана и железа, а также затравок α -Si ₃ N ₄ на получение порошка Са- α -сиалона.	Порошки Са- α -сиалона были приготовлены при 1550°С в течение 8–20 ч. Введение порошков Y ₂ O ₃ и TiO ₂ способствует образованию Са- α -сиалона,	[105]
α -Si ₃ N ₄ , SiO ₂ , AlN, CaO	СПС	Влияние размера зёрен AlN на образование и свойства керамики Са-	AlN способствует образованию фаз β -сиалона и Са- α -сиалона. Вязкость	[122]

		α -сиалона.	разрушения увеличивалась при уменьшении размера порошка AlN с 1 мкм до 50 нм.	
α -Si ₃ N ₄ , AlN, CaCO ₃	ГП, спекание без давления	Влияние методов обжига на микроструктуру керамики Ca- α -сиалона.	Горячее прессование препятствует образованию стержнеобразных зёрен Ca- α -сиалона.	[107]
Si ₃ N ₄ , AlN, CaO, CaCO ₃	Реакционное спекание	Влияние температуры реакционного спекания на образование фазы Ca- α -сиалона.	Образование фазы Ca- α -сиалона зафиксировано при 1300°C. Увеличение температуры обжига способствует образованию Ca- α -сиалона. Образцы, полученные реакционным спеканием, содержат фазу CaSiO ₃ .	[104]
α -Si ₃ N ₄ , CaO, Si, Al, SiO ₂	Синтез в атмосфере N ₂ .	Исследование механизма роста стержнеобразных зёрен Ca- α -сиалона.	Получены порошки однофазного Ca- α -сиалона со стержнеобразной формой зёрен.	[123]

1.6. Области применения керамики Si₃N₄

В современных отраслях промышленности растёт спрос на материалы, способные выдерживать высокие температуры, механические нагрузки и сохранять свои эксплуатационные свойства в более агрессивных средах, чем когда-либо прежде и при этом внедрение новых материалов должно быть экономически обоснованным. Тенденция повышения производительности, например увеличение температуры сгорания топлива в авиационных реактивных двигателях для повышения отношения тяги к весу, развитие рынка режущих и металлообрабатывающих инструментов, требует сверхтвёрдых и износостойких материалов. В связи с этим стал актуальным

поиск материалов в качестве альтернативы существующим металлическим сплавам.

Керамика на основе нитрида кремния находит применение в металлообрабатывающей промышленности: экструзионные штампы, сварочные оснастки, прокатные валы, тигли и ковши, режущие инструменты, защитные трубки термопар (рисунок 11А) и др.; нефтедобывающей отрасли: гидроциклоны (для удаления песка из нефти), дозирующие клапаны (рисунок 11Б); конструкционное применение: мелющие шары и контейнеры, сопла, крыльчатки (рисунок 11В). Представленные коммерческие изделия из керамики нитрида кремния произведены International Syalons (Newcastle) Ltd, Великобритания.



А



Б



В

Рисунок 11 – Изделия из керамики нитрида кремния производства International Syalons (Newcastle) Ltd, Великобритания.

1.7. Керамические композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$

1.7.1. Способы получения керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$

Одним из наиболее эффективных способов повышения механических характеристик технической керамики является армирование. Керамические изделия из нитрида кремния имеют широкое применение, но, несмотря на это, по-прежнему обладают рядом недостатков, таких как недостаточная стойкость к хрупкому разрушению и сложность механической обработки изделий [1, 124]. Добавление фаз, таких как TiN , TiB_2 , MoSi_2 и др. позволяет повысить ударную вязкость [125]. Кроме того, введение в матрицу нитрида кремния вышеупомянутых веществ, при равномерном заполнении объема керамической матрицы (рисунок 11), обеспечивает высокую электропроводность [126, 127].

В литературе описываются несколько методов получения керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, среди которых методы искрового плазменного спекания, горячего прессования с применением высокодисперсных порошков нитрида кремния и нитрида титана [128, 129]. Известны работы, которые направлены на получение композитов методами, совмещающие процессы спекания и азотирования металлического титана и оксида титана в атмосфере азота либо аммиака при температуре до $1850\text{ }^\circ\text{C}$ [130-134].

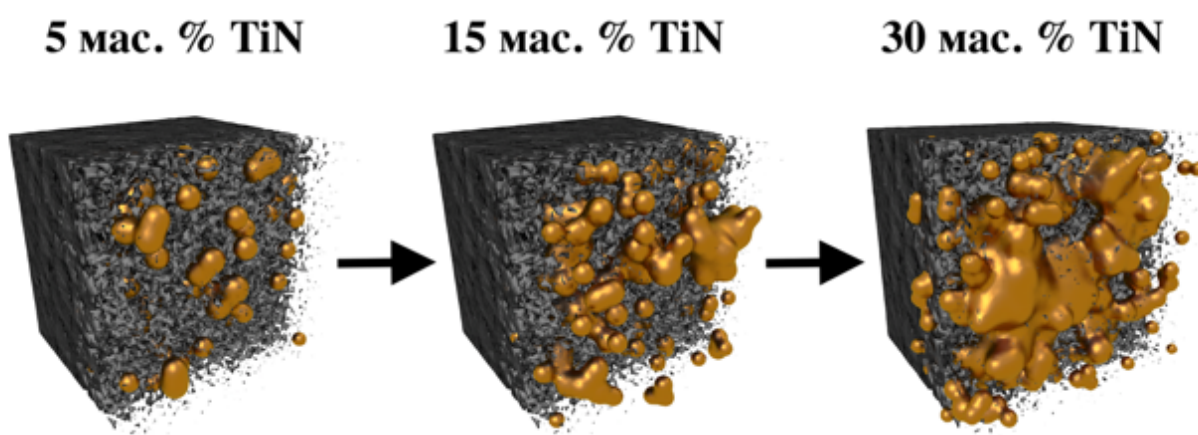


Рисунок 11 – Иллюстрация заполнения объема керамики нитрида кремния зёрнами нитрида титана.

Размер зёрен нитрида титана в композите $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ определяет уровень как физико-механических, так и электрофизических свойств. Уменьшение размера частиц способствует повышению коррозионной стойкости и уменьшению порога перколяции электрического тока [125, 129, 135]. Поэтому для получения наноразмерных частиц TiN, находящихся в матрице нитрида кремния применяются методы механохимического измельчения металлического титана и нитрида кремния в атмосфере азота и контролируемое нанесение наноразмерных зёрен TiN на поверхность частиц порошка Si_3N_4 [136, 137].

В зависимости от метода обжига композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ изменяется размер зёрен нитрида титана. Методы горячего прессования и искрового плазменного спекания позволяют получать плотные образцы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, однако керамические композиты, полученные данными методами при одинаковой температуре спекания, имеют отличие, связанное с размерами зёрен TiN. Процесс искрового плазменного спекания при температуре 1600 °C способствует увеличению частиц нитрида титана, что приводит к уменьшению электропроводимости, относительно образцов полученных горячим прессованием при той же температуре [128], результаты коррелируют с работой [138].

Керамические композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, полученные спеканием механически смешанных исходных порошков, могут иметь неоднородное распределение нитрида титана, что приводит к необходимости увеличения его содержания. В работе [139] получены порошки $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, покрытые 10 и 25 об. % наноразмерного TiN путем нанесения на поверхность порошка нитрида кремния частиц TiO_2 . Контролируемое нанесение частиц TiO_2 на зерна керамики позволяет уплотнять композиционные порошки без использования спекающих добавок в процессе азотирования [140]. Таким образом возможно получение проводящей связанной матрицы TiN в керамике Si_3N_4 , обладающей высокой электропроводностью.

1.7.2. Электропроводность керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$

Ввиду высокой твердости и ударной вязкости керамики нитрида кремния имеется ряд ограничений при получении изделий методами механической обработки. Введение электропроводящего нитрида титана в керамическую матрицу нитрида кремния позволяет получать керамические изделия сложных форм электроэрозионной обработкой (EDM) [126, 127]. Метод EDM широко применяется для обработки металлических материалов, а также электропроводящих керамик. Преимущество EDM перед механической обработкой заключается в возможности получения изделий сложных форм с точными размерами из массивных заготовок за один этап обработки. Для осуществления данного метода при обработке электропроводящей керамики необходимо соблюдение ряда критериев:

1. Достаточно гомогенное распределение проводящей фазы TiN, формирующей электропроводящую сеть.
2. Удельное электросопротивление менее 5 мОм·см и содержание TiN в матрице керамики не менее 33 об. % [42, 45, 141].
3. Высокая относительная плотность и отсутствие внутренних пор.
4. Параметры EDM – значения пикового тока искры, напряжение инициирования искры и выбор материала электрода.

Авторы работы [139] по получению порошков α - Si_3N_4 , покрытых частицами TiN установили, что при искровом плазменном спекании композитных порошков возможно получение керамических композитов с удельным электросопротивлением, сопоставимым со значением TiN. В работе [136] показано, что удельная электропроводность полученных композитов, содержащих 23 об. % TiN составляет 0,4 мОм·см. Таким образом контролируемое нанесение TiN на зерна Si_3N_4 позволяет снизить пороговый объем проводящей фазы, необходимый для EDM-обработки, на 10 % относительно композитов полученных с использованием механически смешанных порошков.

В литературе известны работы, направленные на получение электропроводящих композитов Si_3N_4 -TiN, в которых TiN образуется в объеме керамики при азотировании титанового порошка в процессе спекания. Так, в работе [142] исследована зависимость электропроводности композитов Si_3N_4 -TiN от температуры искрового плазменного спекания 1200–1400 °С в вакууме 10 Па. Для получения композитов использовали смесь порошков α - и β - Si_3N_4 (со спекающей добавкой YAG – 5 масс. %) и порошок титана – 30 масс. %. Поскольку обжиг проводили в вакууме, источником азота выступал порошок нитрида кремния. Образование TiN зафиксировано во всех спеченных образцах и удельное электросопротивление снижалось с 1,24 Ом·см до 6,3 мОм·см при увеличении температуры с 1200 до 1250 °С. Увеличение удельного электросопротивления в интервале температур 1250–1400 °С обусловлено образованием $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в результате взаимодействия нитрида кремния и кислорода, который присутствовал в порошковых заготовках [142].

В работе [132] электропроводящие композиты Si_3N_4 -TiN получены методом горячего прессования в атмосфере азота при температуре 1600–1800 °С. Авторами работы использованы порошки титана, полученные плазмохимическим и магнийтермическим методами и отличающиеся морфологией и распределением частиц по размеру. Установлено, что горячее

прессование в атмосфере азота способствует полному азотированию титана в объеме керамики. При температуре ГП 1700 °С и содержанием 20 масс. % Ti композиты имели неоднородную объемную проводимость, объемное электросопротивление разных участков составило 1–10 Ом. Образцы керамики с 30 масс. % Ti являются проводниками и объемное электросопротивление составило менее 1 Ом.

Результаты, полученные в работах [47, 143] показали, что композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ обработанные методом EDM потенциально могут иметь применение в качестве имплантируемых суставных протезов. В частности, в [143] получены электропроводящие композиты методом горячего прессования (1800 °С в вакууме) из порошков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Y_2O_3 и Al_2O_3 , а в качестве проводящей фазы использовали 35 об. % порошка TiN. Рабочие параметры EDM-обработки композитов медным электродом составили 100 В и 2 А. На рисунке 12 представлены прототипы имплантов суставов, а также винтов и пластин для костной фиксации, полученные в работе [143].

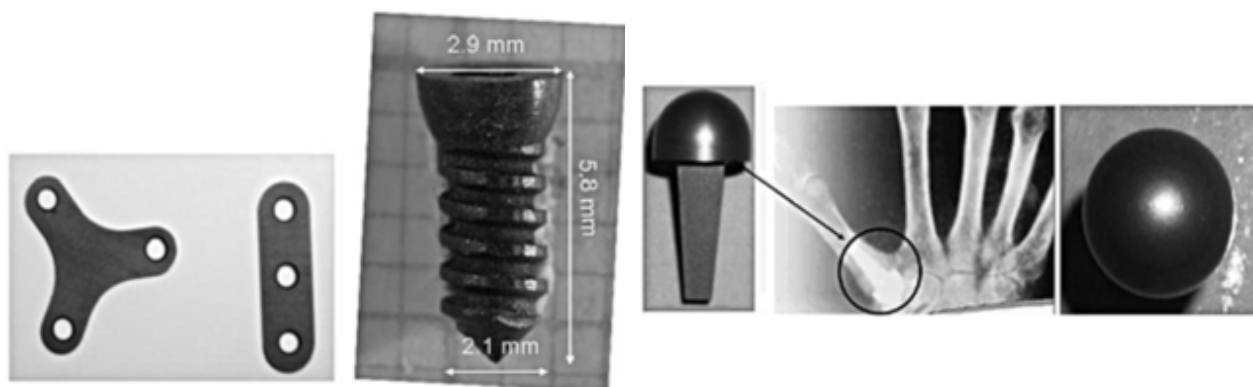
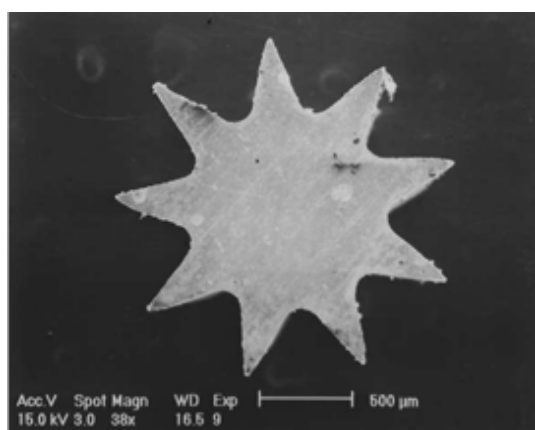


Рисунок 12 – Прототипы суставных имплантов, пластин и штифтов для костной фиксации, полученных EDM-обработкой керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ [143].

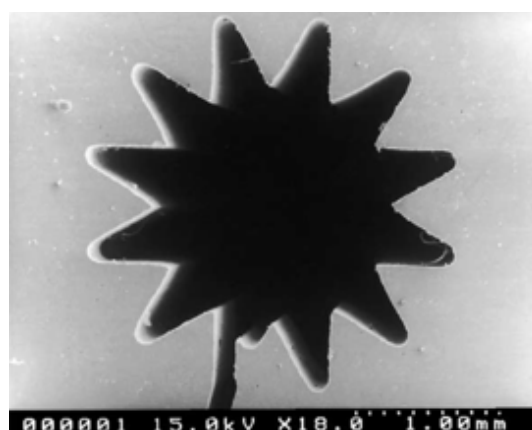
В процессе электроэрозионной обработки электрод постепенно разрушает материал, образуя контур реза той же толщины, что и электрод. Поэтому для повышения качества и точности обработанной поверхности

необходимы подходящие параметры EDM, которые в свою очередь влияют на износ электрода. В работе [144] обнаружено, что плазма электроэрозионной обработки по-разному воздействует на износ электрода и чем ниже температура плавления материала электрода, тем выше скорость изнашивания.

Определение рабочих параметров EDM и их влияние на качество обработанной поверхности горячепрессованных композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ исследовали в работах [144, 145]. Содержание TiN в образцах составляло 20 и 40 об. %. Так, в работе установлено, что повышение энергии импульса приводит к образованию крупных кратеров и увеличению шероховатости обработанной поверхности. Очевидно, что кратеры образуются из-за искр, возникающих на проводящей фазе, которые приводят к плавлению или испарению материала, поэтому более высокая энергия импульса с одной стороны способствует большей скорости удаления материала и с другой стороны приводит к увеличению шероховатости. На рисунке 13 представлен результат EDM-обработки композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, содержащего 40 об. % TiN [144]. В качестве рабочего электрода использовали латунную проволоку диаметром 0,1 мм, а рабочее напряжение, ток и скорость подачи составили 50 В, 0,2 А и 0,5 мм/мин соответственно.



А



Б

Рисунок 13 – Результат электроэрозионной обработки композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ (40 об. %). А – вырезанная фигура; Б – отверстие.

Таким образом, представленные результаты исследований и демонстрации успешного применения показывают, что метод EDM-обработки является перспективным для электропроводящей керамики, в частности для керамического композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$.

2. Методы исследования и исходные материалы

2.1. Методы исследования

2.1.1. Рентгенофазовый анализ (РФА)

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 $2\theta = 2 \text{ град/мин}$). Идентификацию фаз проводили с помощью программного обеспечения PANalytical HighScore Plus с использованием базы данных PDF-2, JCPDS-ICDD 2012.

Исследуемые образцы керамики не подвергались измельчению, съемка проводилась со шлифованных поверхностей в интервале углов 2θ 10-80°.

2.1.2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Морфологию, размер частиц порошков и микроструктуру образцов керамики изучали сканирующей электронной микроскопией с использованием микроскопа SEM, Tescan Vega II SBN при увеличении от 40× до 5000×.

2.1.3. Дилатометрический анализ

Усадку отформованных сырцов и коэффициент термического линейного расширения (КТЛР) керамических образцов определяли с помощью дилатометра NETZSCH DIL 402 C/7/G (Германия), схема устройства представлена на рисунке 12. Дилатометр оснащен графитовым нагревателем, обеспечивающий нагрев до 2000 °С. Рабочая камера вакуумируется и измерения проводятся в атмосфере азота или аргона.

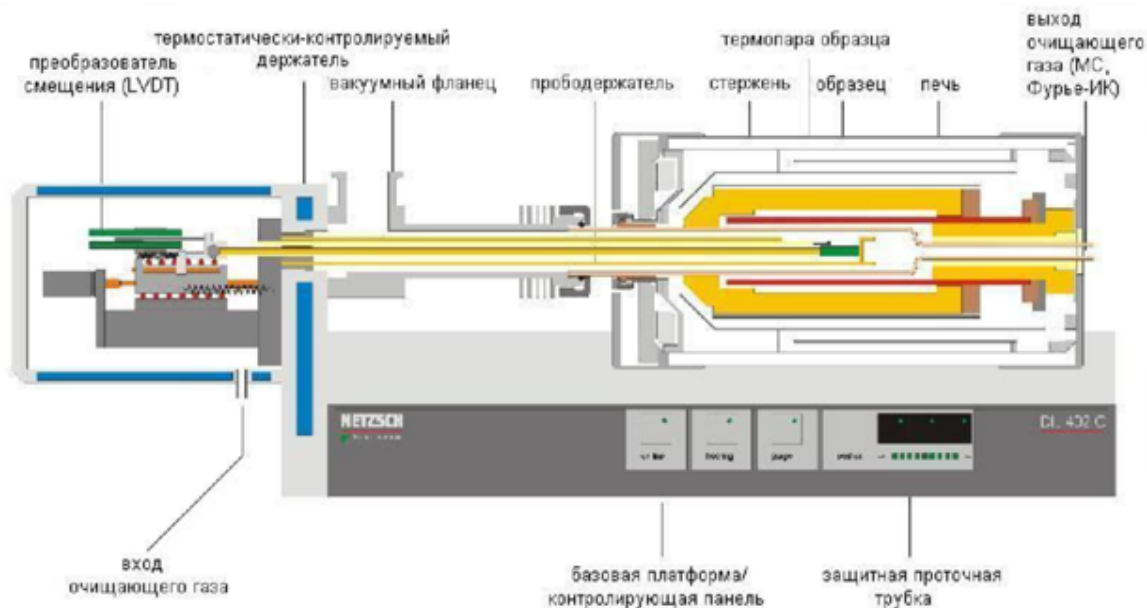


Рисунок 12 – Схема устройства дилатометра NETZSCH DIL 402 C/G.

Для определения режима обжига образцов керамики исходные смеси порошков исследуемых составов формовали в цилиндрической пресс-форме с диаметром 5 мм при удельном давлении 100 МПа. Измерения проводили в токе азота 70 мл/мин, со скоростью нагревания – 10 °С/мин до 1650 °С.

2.1.4. Микротвердость по Виккерсу

Микротвердость исследуемых керамических образцов определяли с использованием микротвердомера Struers Duramin 5. Полированные керамические образцы испытывали при нагрузке 981 мН с выдержкой 15 секунд.

Метод Виккерса (HV) заключается в нанесении на поверхность испытуемого образца отпечатка под действием статической нагрузки, приложенной от четырехгранного алмазного индентора пирамидальной формы с углом между гранями 136° (рисунок 13). Поверхность исследуемых образцов тщательно очищена и полирована согласно ГОСТ 9450-76.

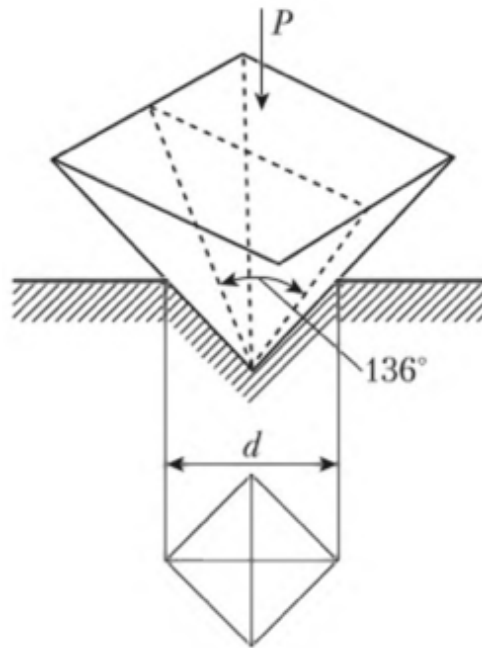


Рисунок 13 – Принцип измерения микротвердости по Виккерсу.
 Значения HV определяются по формуле:

$$HV = 0,102 \frac{F}{S} = 0,102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2} \quad (14)$$

где HV – значение микротвердости по Виккерсу, Па; S – площадь отпечатка, мм²; F – усилие индентора, Н; θ – угол пирамиды индентора 136°; d – диагональ отпечатка, мм.

2.1.5. Плотность и открытая пористость

Плотность и открытую пористость исследуемой керамики определяли методом гидростатического взвешивания, в качестве жидкости использовали дистиллированную воду [146]. Насыщение образцов проводили кипячением в дистиллированной воде в течение 30 минут. Взвешивание осуществлялось с использованием высокоточных весов с точностью 0,0001 г при температуре 25 ± 1 °С, расчеты средней плотности и открытой пористости проводили по уравнениям 15–16:

$$\rho_c = \frac{m_1}{m_2 - m_3} \cdot \rho_{ж}, \quad (15)$$

$$P_{\text{отк}} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где ρ_c – средняя плотность, г/см³; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости, г/см³; m_1 – масса сухого образца, г; m_2 – масса образцов насыщенного жидкостью; m_3 – масса образца в жидкости, г; $P_{\text{отк}}$ – открытая пористость, %.

2.1.6. Трещиностойкость

Трещиностойкость (K_{1c}) является одним из важнейших параметров, характеризующих пригодность и эффективность материалов, и отражает сопротивление распространению трещин. Для расчетов K_{1c} хрупких материалов, включая керамику, существует несколько методов, которые основаны на измерении общей длины трещин, исходящих из вершин отпечатка алмазного индентора при вдавливании по Виккерсу.

Преимущества расчетного метода по отпечатку Виккерса заключаются в небольшом объеме материала и простоте пробоподготовки, в то же время испытания проводятся на однородных материалах с пористостью не более 2 %. В настоящее время известны более 30 уравнений для определения K_{1c} и наиболее используемое в литературе – уравнение Палмквиста (уравнение 17).

$$K_{1c} = 0,0028\sqrt{HV} \sqrt{\frac{F}{T}}, \quad (17)$$

где HV – микротвердость по Виккерсу, ГПа; F – нагрузка индентирования, Н; T – длина трещин, исходящих из вершин отпечатка, м.

Основными трудностями точного определения K_{1c} являются идентификация типа трещин и точное измерение длины трещины. Трещины Палмквиста определяются отношением c/a , где c – длина трещины от центра отпечатка до вершины трещины, a – половина диагонали отпечатка. Если отношение меньше, чем 2,5, в материале проявляется система трещин

Палмквиста [147, 148]. Для получения корректных значений K_{Ic} учитываются трещины, исходящие строго из вершин отпечатка.

Исследуемые образцы шлифовали и проводили индентирование алмазной пирамидкой Виккерса при давлении 9,81 Н. Размеры отпечатка индентора и длину трещин измеряли по изображениям оптического микроскопа, расчеты K_{Ic} проводили по уравнению 16. На рисунке 14 представлен пример микрофотографии отпечатка индентора и образованными трещинами в образце, по которым проведены расчеты трещиностойкости композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON.

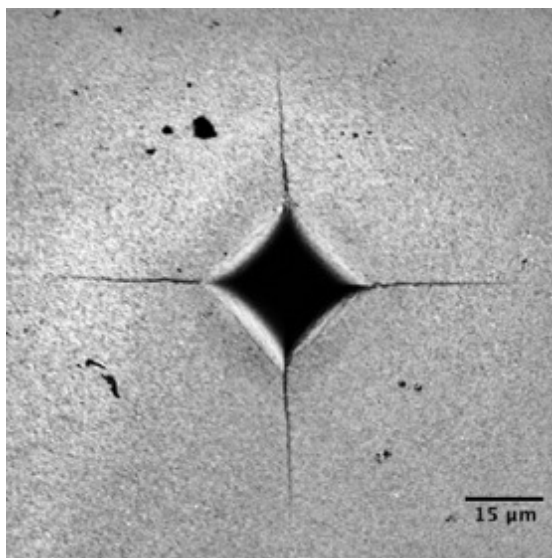


Рисунок 14 – Отпечаток индентора (Виккерс) при нагрузке 9,81 Н в течение 10 секунд в образце Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON (ГП, 1600 °С).

2.1.7. Теплопроводность

Теплопроводность является важной эксплуатационной характеристикой для технической керамики. Значения теплопроводности керамики могут быть использованы в качестве критерия качества, поскольку высокая теплопроводность свидетельствует об однородности и чистоте материала.

Изучение термических свойств керамических образцов проводили с использованием измерителя теплопроводности ИТ- λ -400, работа которого

основана на методе динамического калориметра. Показания измерителя выводятся через микровольтметр. Схема измерителя представлена на рисунке 15. Измеритель теплопроводности позволяет получать температурную зависимость в диапазоне $-100\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ в режиме непрерывного нагревания с шагом $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Охлаждение измерительной ячейки производится жидким азотом.

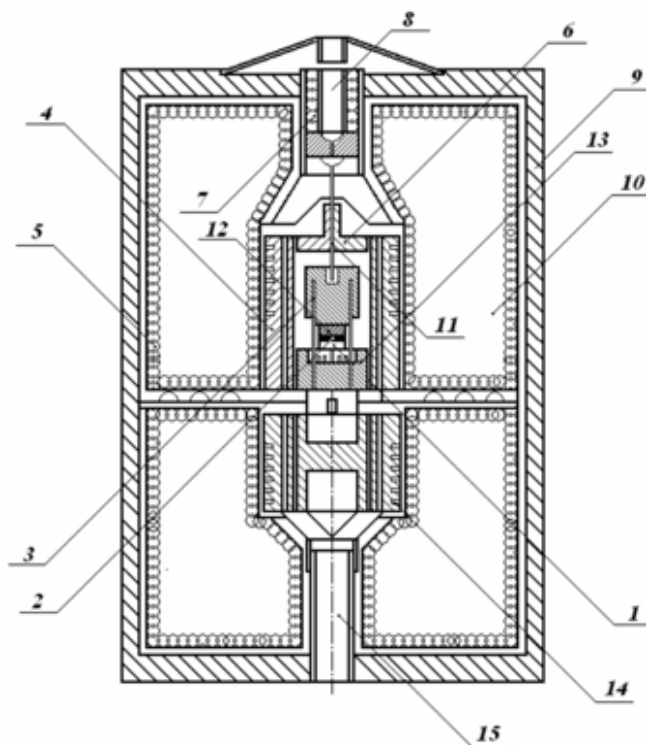


Рисунок 15 – Схема устройства измерителя теплопроводности ИТ-λ-400: 1 – контактная пластина 1; 2 – контактная пластина 2; 3 – термопара; 4 – внешний нагреватель; 5 – изоляция нагревателя; 6 – прижим; 7 – прижимная пружина; 8 – патрубок; 9 – корпус нагревателя; 10 – теплоизоляция; 11 – стержень; 12 – испытуемый образец; 13 – основание измерителя; 14 – нагревательный блок; 15 – патрубок.

Расчет теплопроводности проводится из расчетов по следующим уравнениям:

1. Определение тепловой проводимости тепломера (K_t) проводится серией из пяти экспериментов стандартного образца (эталоны) из

плавленного кварца марки КВ ГОСТ 15130-69 и рассчитывается по уравнению 18.

$$K_T = \frac{\Pi_0 \cdot \lambda}{\Pi_t \cdot h} \cdot S(1 + \sigma_c), \quad (18)$$

где K_T – коэффициент пропорциональности эффективности теплопроводности пластины, Вт/К; Π_0 – перепад температуры на образце, К; Π_t – перепад температуры на контактной пластине; S – площадь поперечного сечения образца, м²; σ_c – поправка на теплоемкость образца; λ – теплопроводность, Вт/мК.

2. Определение поправки P_k , учитывающей тепловое сопротивление контакта нагревателя и эталона из меди серией экспериментов. Расчет P_k проводится по уравнению 19.

$$P_k = \frac{\Pi_0 \cdot S}{\Pi_t \cdot K_T} (1 + \sigma_c) - \frac{h_M}{\lambda_M}, \quad (19)$$

где h_M – высота медного эталона, м; λ_M – удельная теплопроводность меди, Вт/мК.

3. Расчет теплового сопротивления образца P_0 по уравнению 20.

$$P_0 = \frac{\Pi_0 \cdot S}{\Pi_t \cdot K_T} (1 + \sigma_c) - P_k, \quad (20)$$

4. Поправка, учитывающая теплоемкость образца σ_c определяется по уравнению 21.

$$\sigma_c = \frac{C_0}{2(C_0 + C_c)}, \quad (21)$$

где C_0 – полная теплоемкость испытуемого образца, Дж/кг·К; C_c – полная теплоемкость стержня, Дж/кг·К.

4. Расчет полной теплоемкости испытуемого образца C_0 проводили по уравнению 22.

$$C_0 = C_0(t)m_0, \quad (22)$$

где $C_0(t)$ – ориентировочное значение теплоемкости образца, Дж/кг·К; m_0 – масса образца, кг.

5. Расчет полной теплоемкости стержня C_c по уравнению 23.

$$C_c = C_M(t)m_c, \quad (23)$$

где C_M – удельная теплоемкость меди, Дж/кг·К; m_c – масса стержня, кг.

6. Расчет теплопроводности образца проводится по уравнению 24.

$$\lambda = \frac{h}{P_0}, \quad (24)$$

где h – высота образца, м.

2.1.8. Удельное электросопротивление

Удельное сопротивление композитов Si_3N_4-TiN измеряли четырехзондовым методом с использованием потенциостата Solartron Potentiostat 1285. Четырехзондовый метод основан на явлении растекания электрического тока в точке контакта зонда и поверхности испытуемого образца. Схема установки для определения удельного электросопротивления представлена на рисунке 16.

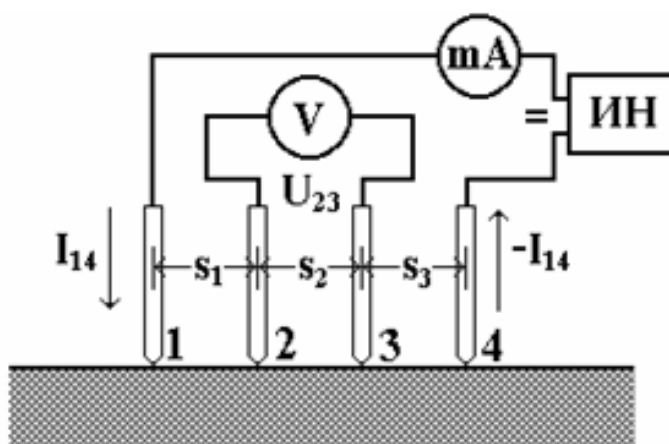


Рисунок 16 – Схема установки для определения удельного электросопротивления четырехзондовым методом.

Через крайние электроды 1 и 4 проходит измерительный ток, электроды 2 и 3 фиксируют разность потенциалов. Электроды расположены на расстоянии 1 мм друг от друга. Четырехзондовый метод позволяет определять электросопротивление диэлектрических материалов с высоким значением электросопротивления.

2.1.9. Термогравиметрия (ТГА)

Термическая стабильность и стойкость к окислению при высоких температурах являются требуемыми качествами технической керамики. Процесс окисления на воздухе керамических образцов проводили методом термогравиметрии, который основан на анализе изменения массы вещества при его линейном нагревании в атмосфере воздуха. ТГА керамических образцов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ проводили с использованием термоанализатора TG-DSK (Netzsch STA 409 Luxx). Образцы керамики с массой 0,2 – 0,3 г и площадью поверхности 80 – 130 мм² помещали в корундовый тигель, анализ проводили в интервале температур от 25 до 1300 °С, в потоке воздуха 30 мл/мин.

2.1.10. Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование кристаллической структуры и рентгеноспектральный анализ образцов керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ проводили при помощи просвечивающей электронной микроскопии с использованием оборудования Tescan Osiris FEI, США, 2015 и Jeol JEM-2100. Просвечивающие электронные микроскопы с ускоряющим напряжением 200 кВ обладают разрешающей способностью по точкам 2,5 Å, по линиям – 1,02 Å. В комплекте микроскопа Tescan Osiris FEI имеются: гониометрическая головка, ПЗС-камера для регистрации изображений, приставка ЛРСА для определения химического состава образцов, приставка просвечивающе-растрового режима, широкоугольный детектор тёмного поля для получения изображений с Z-контрастом.

2.1.11. Горячее прессование

Керамические образцы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ получали методом горячего прессования при помощи пресса (системы для горячего прессования) Thermal Technology Inc. high temperature experts,

модель HP20-3560-20. Печь оснащена нагревателем и толкателем из графита, а образцы керамики спекались в графитовой прессформе, максимальная рабочая температура печи составляет 2550 °С в атмосфере азота.

2.2. Исходные материалы и их свойства

2.2.1. Нитрид кремния

Для получения керамики использовали высокочистый порошок нитрида кремния Ube Industries, марка SN-E10, Япония, полученный методом газофазного осаждения, с содержанием фазы α - Si_3N_4 не менее 95 %. Состав и концентрация примесей в порошке нитрида кремния представлены в таблице 4.

Результаты РФА и СЭМ исходного нитрида кремния представлены на рисунке 17. По результатам рентгенофазового анализа порошка нитрида кремния установлено, что порошок нитрида кремния представлен α -фазой. Частицы порошка нитрида кремния характеризуются равноосной формой с размерами в диапазоне 60–260 нм.

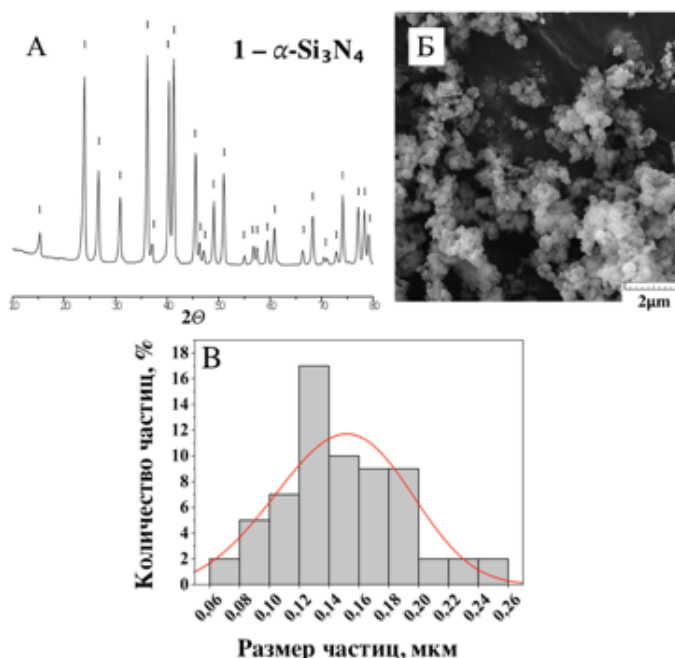


Рисунок 17 – А – Рентгенограмма исходного порошка Si_3N_4 ; Б – СЭМ-изображение частиц порошка Si_3N_4 ; В – Распределение частиц порошка по размерам.

Таблица 4 – Состав порошка Si₃N₄ марки SN-E10 Ube Industries.

SN-E10	
Вещество	Содержание
N (масс. %)	>38
O (масс. %)	1,29
C (масс. %)	<0,2
Cl (ppm)	<100
Fe (ppm)	<100
Ca (ppm)	<50
Al (ppm)	<50
β/(α+β) (масс. %)	<5

2.2.2. Эвтектическая спекающая добавка в системе CaO–Al₂O₃

Спекающую добавку алюминатов кальция эвтектического состава получали методом твердофазного синтеза с использованием исходных компонентов CaCO₃ и Al(OH)₃ марки «ч.д.а.». Эвтектический состав выбран на основании диаграммы фазовых равновесий в системе CaO–Al₂O₃ с соотношением 49 масс. % – CaO и 51 масс. % – Al₂O₃ и температурой эвтектики 1371 °С, согласно [149] (рисунок 18).

Исходные компоненты смешивали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта с частотой оборотов 290 об/мин в течение 40 минут. В качестве мелющих тел использовали шары из ZrO₂ диаметром 5 мм в соотношении шаров к порошку – 5:1 по массе. Полученную суспензию сушили при температуре 80 °С, затем проводили термообработку в муфельной печи при температуре 1200 °С в течение 1 часа в атмосфере воздуха. Для получения спекающей добавки требуемого состава проведена дополнительная термообработка порошковой смеси при аналогичных условиях в течение 2 часов.

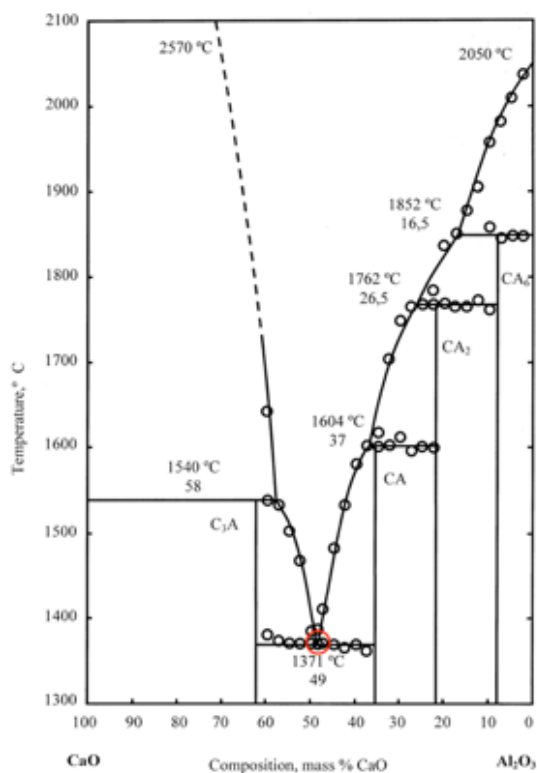


Рисунок 18 – Фазовая диаграмма системы CaO–Al₂O₃ [149].

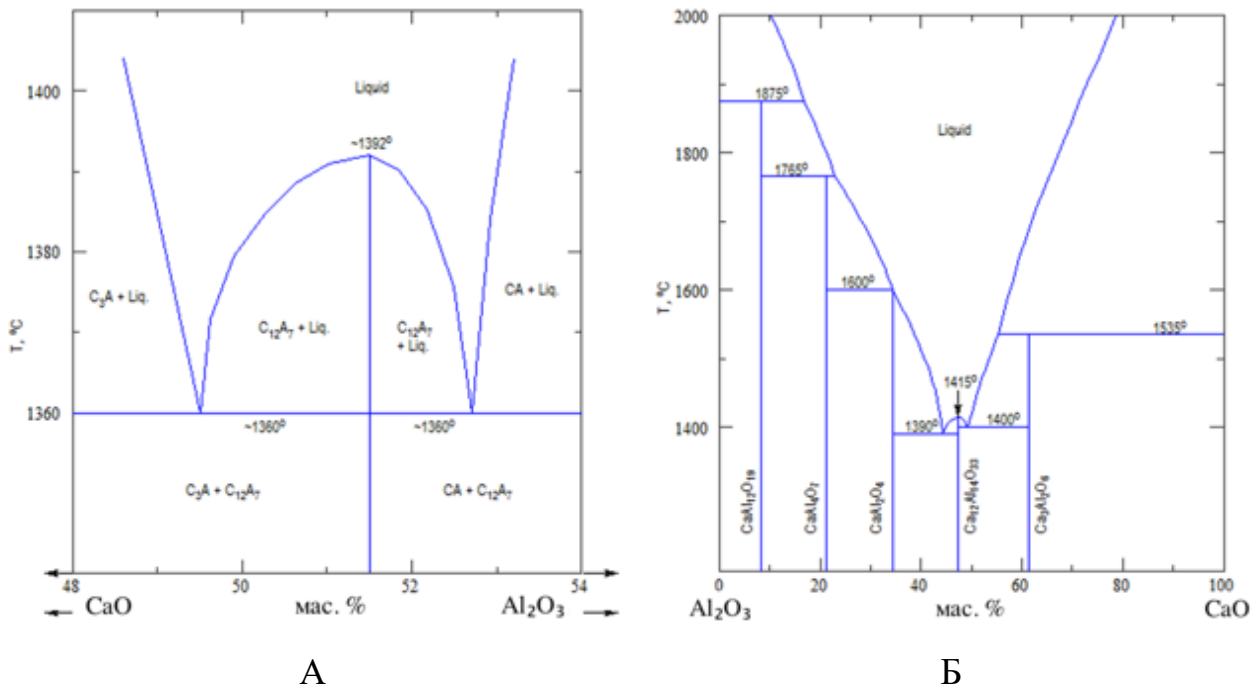


Рисунок 19 – Фазовые диаграммы системы CaO–Al₂O₃. А – Nurse R. W., Welch J. H., Majumdar A. J.; Б – Chatterjee A. K., Zhmoidin G. I.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, синтезированная спекающая добавка характеризуется неравновесным составом фаз: $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, CaAl_2O_4 . Синтезированная добавка представляла собой уплотненный спёк, который впоследствии измельчали в планетарной мельнице. Размер частиц полученного порошка составил 1 – 5 мкм (рисунок 20Б).

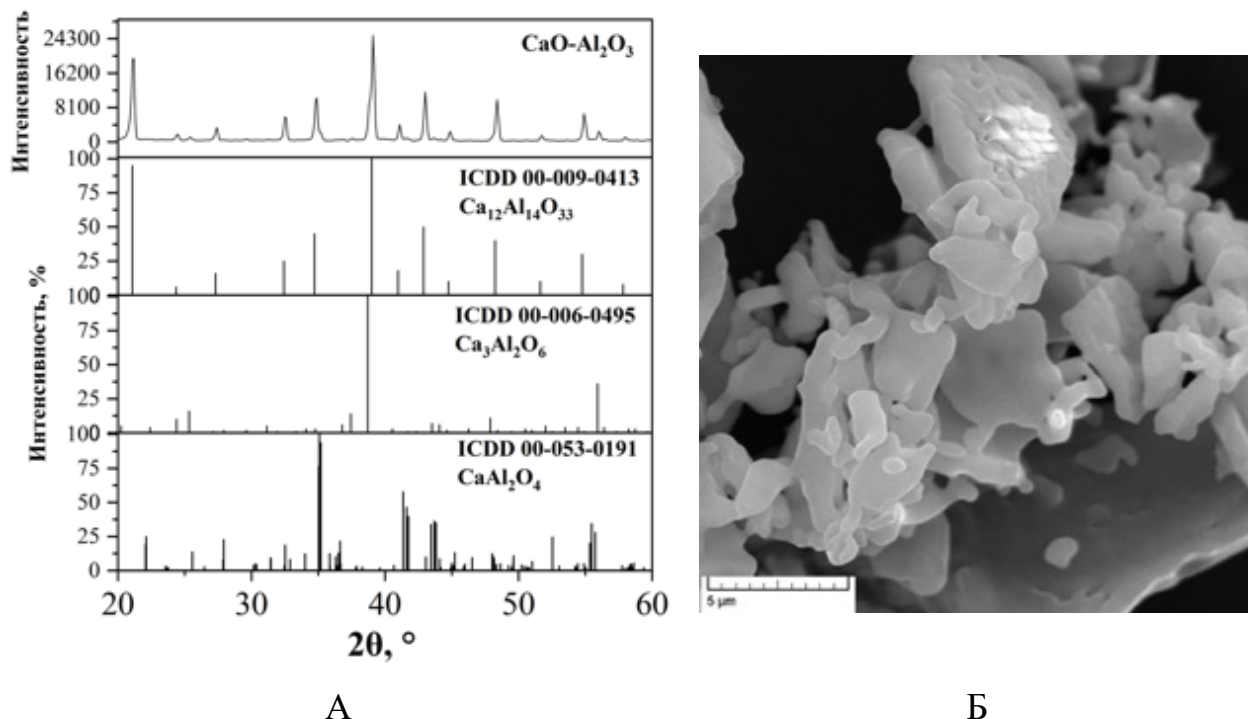


Рисунок 20 – А – Рентгенограмма порошка спекающей добавки $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$; Б – СЭМ-изображение порошка спекающей добавки.

В соответствии с фазовой диаграммой [149], соотношение 49 масс. % – CaO и 51 масс. % – Al_2O_3 в атмосфере не содержащей влаги реализуется с образованием соединений $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A) и CaAl_2O_4 (CA), образующих эвтектику при 1371 °С. Согласно фазовым диаграммам [150, 151], представленными на рисунке 19А, Б в области 51–52 масс. % Al_2O_3 может образовываться соединение со структурой майенита $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (C_{12}A_7). Образование метастабильной фазы было подтверждено в работе [150], согласно которой фаза C_{12}A_7 стабильна в интервале температур 950–1350 °С в

присутствии паров воды, входящей в решетку, образуя гидратное соединение $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}(\text{OH})_2$. Авторы работы [152] установили, что соединение C_{12}A_7 может существовать в чистом (безводном) виде. Безводное соединение C_{12}A_7 содержит в элементарной ячейке два реакционноспособных иона O^{2-} , которые могут замещаться одновалентными гидроксильными группами OH^- . Отсутствие соединения C_{12}A_7 в фазовой диаграмме [149] обусловлено его разложением на фазы C_3A и CA в среде не содержащей влаги, поэтому систему $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ должны описывать две системы фазовых равновесий, характеризующих поведение фаз во влажной среде и среде без влаги.

2.2.3. Порошок металлического титана

Для получения керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ в качестве исходного компонента использовали порошок металлического титана, полученного методом плазмохимического синтеза (ИМЕТ РАН).

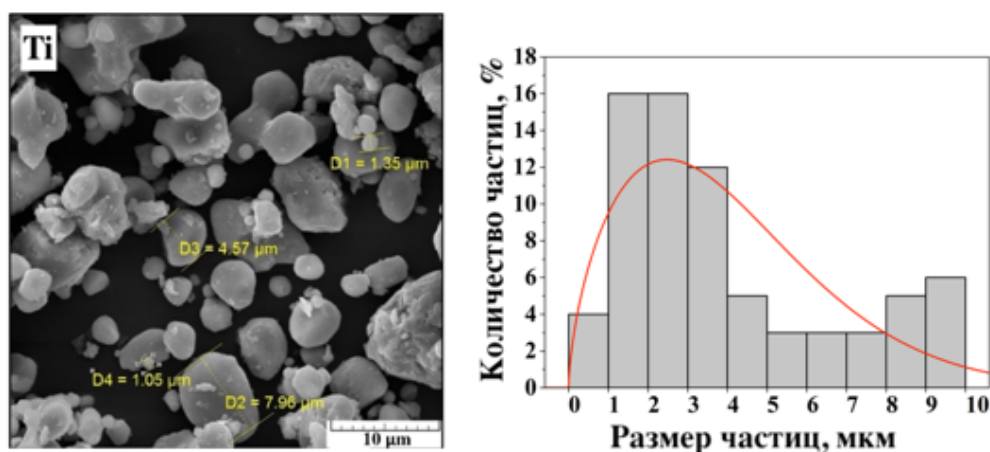


Рисунок 21 – СЭМ изображение зёрен порошка металлического титана и распределение частиц по размерам.

Порошок металлического титана представлен зернами округлой формы с размерами 1 – 10 мкм (рисунок 21).

3. Получение композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON и изучение их свойств

3.1. Подготовка исходных смесей порошков и определение режима обжига

Для установления концентрационного влияния добавки алюминатов кальция на свойства и фазовый состав керамики нитрида кремния содержание добавки в исходных порошковых смесях составляло 5–50 масс. %. В таблице 5 указаны маркировки и составы исследуемых смесей порошков.

Исходные порошки, согласно пропорциям, смешивали в среде изопропилового спирта в планетарной мельнице с использованием мелющих шаров из диоксида циркония. Суспензию сушили при температуре 80 °С до полного высыхания, затем гранулировали с использованием сита 0,063. Полученные смеси порошков компактировали в стальной пресс-форме при удельном давлении 100 МПа в виде цилиндров высотой 10 мм и диаметром 25 мм.

Таблица 5 – Исследуемые смеси порошков.

Образец	α - Si_3N_4 , масс. %	CaO- Al_2O_3 , масс. %
SN5	95	5
SN10	90	10
SN15	85	15
SN30	70	30
SN40	60	40
SN50*	50	50

Режим обжига определяли по кривым непрерывной усадки порошковых прессовок при постоянной скорости нагревания 10 °С/мин от 20 до 1650 °С в атмосфере аргона. Изучение процесса непрерывной усадки

проводили на смесях порошков исследуемых образцов: SN5, SN10, SN15 и SN30. Исследуемые порошковые смеси прессовали в виде цилиндров высотой и диаметром 5 мм.

На рисунке 22 представлены кривые непрерывной усадки, а также значения температур начала усадки (T , °C) и значения максимальной усадки образцов (dL/dL_0 , %). Согласно результатам, температуры начала усадки образцов SN5 и SN10 составили 1468 и 1500 °C соответственно.

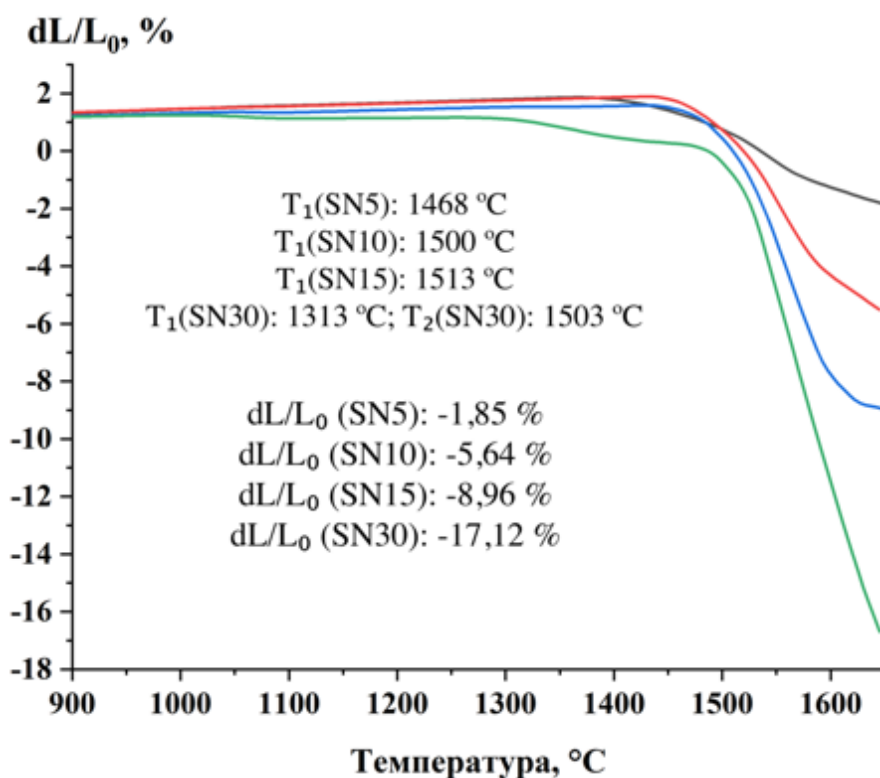


Рисунок 22 – Кривые непрерывной усадки исходных смесей порошков и значения температур начала усадки и значения усадки порошков.

Ступенчатое изменение усадки наблюдается в образце SN30 при температурах 1313 и 1503 °C. Увеличение концентрации алюминатов кальция приводит к увеличению усадки керамики и наибольшее значение имеет образец SN30 – 17,12 %.

Кривые скорости усадки образцов представлены на рисунке 23. Максимальная скорость усадки для всех образцов наблюдается при ~1550 °C.

При температуре близкой к 1650 °С заметно замедление усадки, свидетельствующей о завершении спекания.

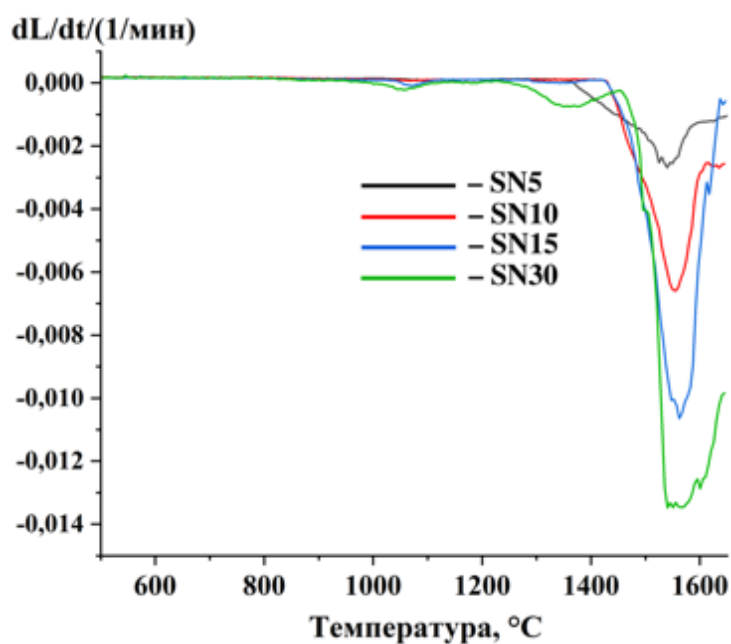


Рисунок 23 – Кривые скорости непрерывной усадки исходных смесей порошков.

На основании полученных результатов дилатометрии были установлены температуры обжига методом горячего прессования в диапазоне 1550–1650 °С с шагом 50 °С, что позволит определить влияние температуры обжига на физико-механические свойства керамики, микроструктуру и фазовый состав.

3.2. Свойства керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$

3.2.1. Взаимодействие расплава алюминатов кальция и нитрида кремния

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-связанного нитрида кремния (1 см^2) в атмосфере азота и в режиме непрерывной

видеорегистрации. На рисунке 24 представлены фотографии, иллюстрирующие стадии плавления алюминатов кальция и смачивания подложки. 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, что соответствует температуре начала плавления синтезированной спекающей добавки.

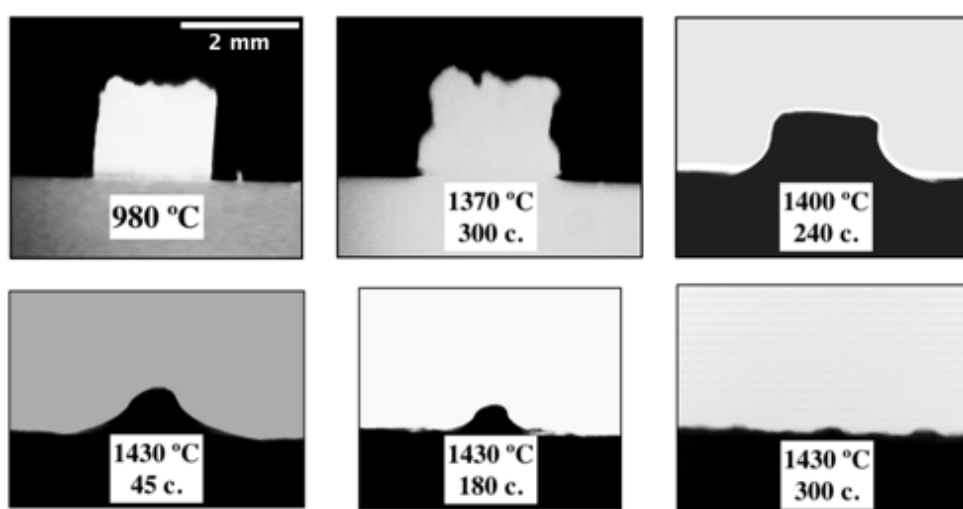


Рисунок 24 –Стадии плавления синтезированной добавки алюминатов кальция на подложке из реакционно-связанного нитрида кремния.

Температура плавления добавки на поверхности нитрида кремния согласуется с кривыми скорости непрерывной усадки, в соответствии с которыми температура начала усадки исходных смесей порошков составляет ~1400 °С (рисунок 23). При температуре от 1400 °С наблюдалось интенсивное плавление спекающей добавки с последующим растеканием по поверхности подложки нитрида кремния. Дифрактограмма и фазовый состав на поверхности взаимодействия представлены на рисунке 25.

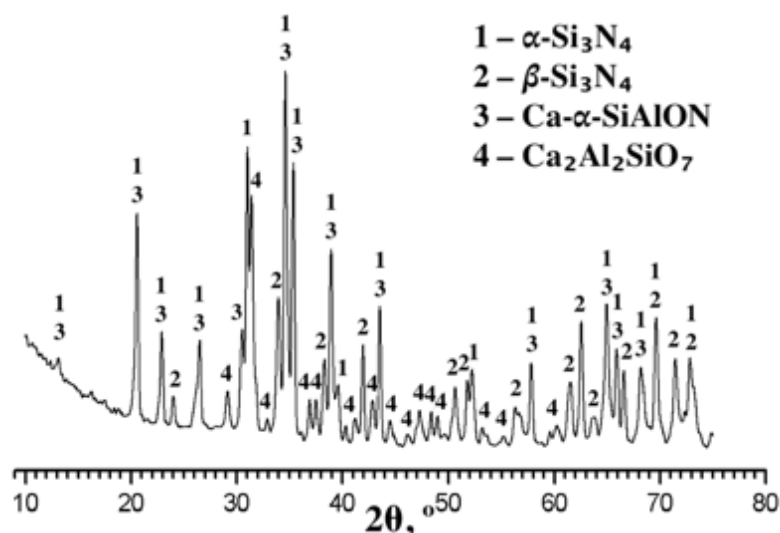


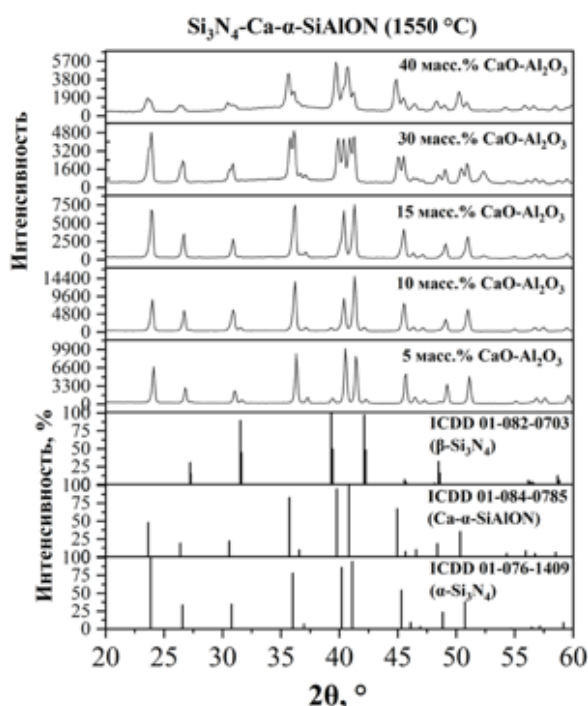
Рисунок 25 – Дифрактограмма поверхности взаимодействия подложки и оксидного расплава.

Помимо α и β - Si_3N_4 , представляющих фазовый состав керамической подложки, установлено образование $\text{Ca-}\alpha$ -сиалона и алюмосиликата кальция состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (геленит) в результате взаимодействия расплава алюминатов кальция и α - Si_3N_4 . Образование промежуточной фазы геленита согласуется с результатами работы по изучению последовательности реакций образования $\text{Ca-}\alpha$ -сиалона [101]. Согласно [101], взаимодействие исходных компонентов α - Si_3N_4 , AlN и CaO при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере азота происходит с образованием $\text{Ca-}\alpha$ -сиалона и промежуточной фазы геленита.

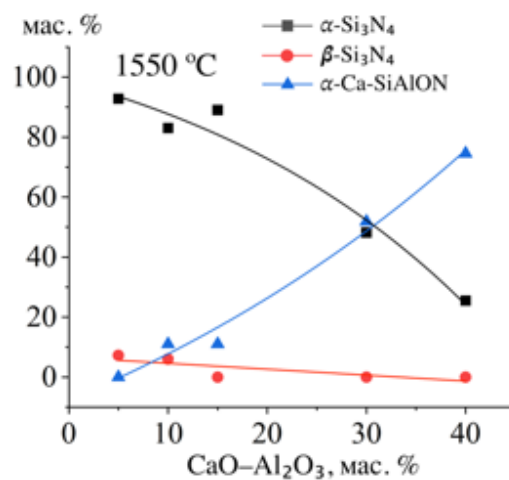
Близкие значения параметров решетки α - Si_3N_4 и $\text{Ca-}\alpha$ -сиалона обуславливают наложение дифракционных пиков. Присутствие в продуктах взаимодействия образующегося $\text{Ca-}\alpha$ -сиалона и алюмосиликата кальция указывает на незавершенное превращение алюминатов кальция в фазу $\text{Ca-}\alpha$ -сиалона ввиду недостаточно высокой температуры и времени выдержки либо избыточного содержания добавки.

3.2.2. Влияние содержания спекающей добавки на фазовый состав композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$

Дифрактограммы образцов с содержанием спекающей добавки 5–30 масс. %, полученных при 1550–1650 °С приведены на рисунках 26–28 (А). В образцах, содержащих до 10 масс. % алюминатов кальция, зарегистрировано образование $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, обусловленного $\alpha \rightarrow \beta$ трансформацией нитрида кремния по механизму растворение–осаждение [3, 4, 10-13, 16]. Известно, что увеличение содержания спекающих добавок в керамике нитрида кремния способствуют более интенсивному $\alpha \rightarrow \beta$ превращению, поскольку $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ обладает высокой скоростью растворения в расплавах оксидных спекающих добавок [1].



А



Б

Рисунок 26 – А – Дифрактограммы образцов SN5–SN40 (температура обжига 1550 °С); Б – Зависимости фазового состава керамики от содержания алюминатов кальция при температуре 1550 °С.

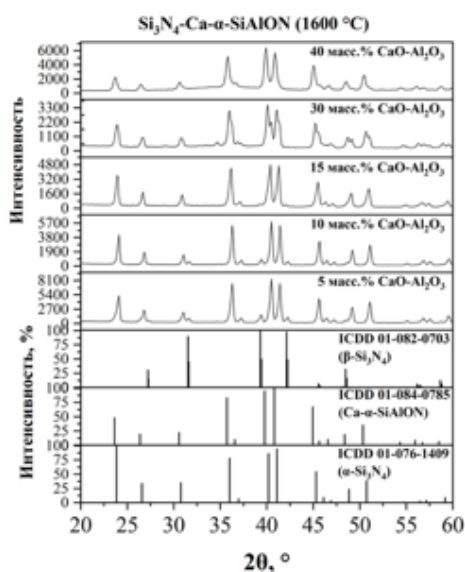
При анализе рентгенограмм образцов керамики установлено, что увеличение содержания алюминатов кальция более 10 масс. % в исходной шихте сопровождается образованием Са- α -сиалона и снижением массовой доли β - Si_3N_4 (рисунки 26–28 (Б)). В образце с содержанием 30 масс. % алюминатов кальция и температурой обжига 1550 °С (рисунок 26А) наблюдается расщепление дифракционных пиков на α - Si_3N_4 и Са- α -сиалон, что свидетельствует о содержании двух кристаллических фаз. Увеличение температуры обжига и содержания алюминатов кальция в исходной шихте способствуют образованию Са- α -сиалона в композитах, что подтверждается небольшим смещением дифракционных пиков в область меньших углов.

В соответствии с результатами работ по изучению Са- α -сиалона [92, 100] и данных системы Si_3N_4 – AlN – CaO , Са- α -сиалоны характеризуются широкой областью гомогенности (рисунок 8). В работах [100, 153] исследованы процессы синтеза керамики Са- α -сиалона с использованием спекающей добавки CaO – Al_2O_3 и AlN . Использование AlN в качестве составляющей спекающей добавки способствует более полному превращению оксидных составляющих в Са- α -сиалон. В нашей работе не использовали AlN , а в качестве спекающей добавки использованы только алюминаты кальция.

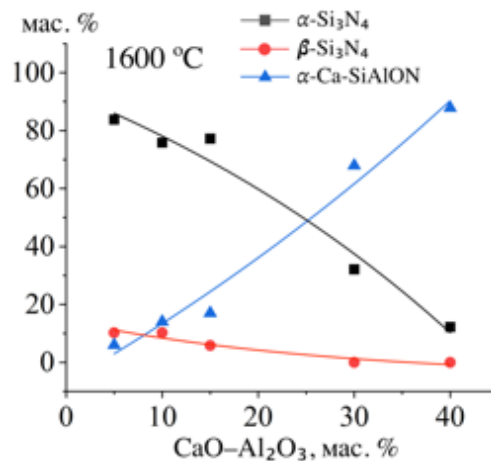
В работе [154] получены порошки Са- α -сиалонов из компонентов, полученных карботермическим восстановлением и азотированием алкоксид-производных оксидов металлов в системе CaO – SiO_2 – Al_2O_3 при 1450 °С. Порошок состоял преимущественно из Са- α -сиалона, а в качестве промежуточной фазы зафиксировано образование AlN .

В нашей работе образование Са- α -сиалона обуславливается последовательностью реакций при жидкофазном спекании в атмосфере азота: образованием оксидного расплава, который взаимодействует с нитридом кремния и окислительно-восстановительными реакциями Al_2O_3 с последующим частичным азотированием. Область образования Са- α -сиалона

представлена сечением $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}1/2\text{Ca}_3\text{N}_2\cdot 3\text{AlN-}4/3(\text{AlN}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)$, в соответствии с которым AlN является необходимой составляющей, участвующей в образовании сиалона.

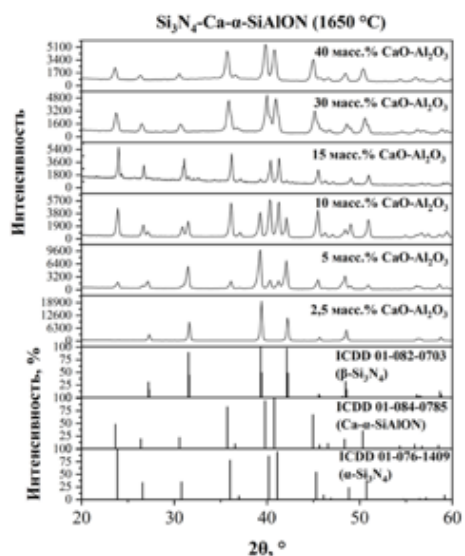


А

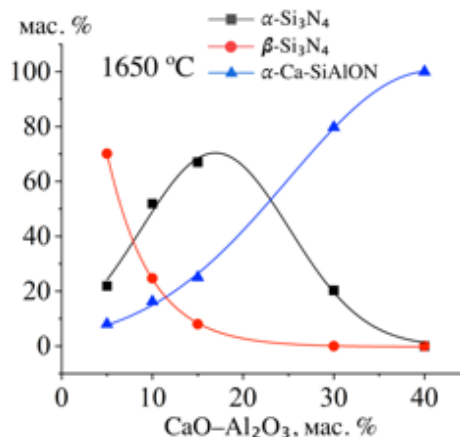


Б

Рисунок 27 – А – Дифрактограммы образцов SN5–SN40 (температура обжига 1600 °С); Б – Зависимости фазового состава керамики от содержания алюминатов кальция при температуре 1600 °С.



А



Б

Рисунок 28 – А – Дифрактограммы образцов SN5–SN40 (температура обжига 1650 °С); Б – Зависимости фазового состава керамики от содержания алюминатов кальция при температуре 1650 °С.

В таблице 6 представлены массовые соотношения установленных фаз в образцах керамики, рассчитанные методом Ритвелда.

Таблица 6 – Количественный фазовый анализ образцов керамики SN5–SN50 с температурой обжига 1550–1650 °С.

Образец	Т, °С	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

Увеличение массовой доли фазы β - Si_3N_4 при увеличении температуры обжига вызвано снижением вязкости оксидного расплава, что обеспечивает более эффективное смачивание и растворение зёрен α - Si_3N_4 в расплаве с последующей кристаллизацией β -фазы. В работе [155] исследована зависимость уплотнения и $\alpha \rightarrow \beta$ перехода нитрида кремния. Авторы установили, что при обжиге порошков α - Si_3N_4 с 10 масс. % YAG (1:1) при температуре 1650 °C содержание β -фазы нитрида кремния составляет 23%.

В работе [26] изучен механизм жидкофазного спекания нитрида кремния с добавлением смеси оксидов Al_2O_3 , Y_2O_3 и MgO 10 масс. % и установлено, что растворение и взаимодействие внешних слоев зёрен Si_3N_4 в оксидном расплаве приводит к образованию α -сиалонов на поверхности зёрен. Формирование граничного слоя α -сиалона препятствует растворению нитрида кремния в оксидном расплаве и фазового $\alpha \rightarrow \beta$ превращения не происходит.

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. При увеличении содержания алюминатов кальция в образцах массовая доля β - Si_3N_4 снижалась, а в образцах с содержанием более 15 масс. % алюминатов кальция следов β - Si_3N_4 не выявлено. 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 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$. Образование жидкости с ростом температуры приводит к растворению промежуточной фазы геленита и α - Si_3N_4 с последующей кристаллизацией расплава с образованием 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. Образующийся сложный оксонитридалюмосиликатный расплав кристаллизуется с образованием Ca- α -сиалона.

Зависимости фазового состава композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON от температуры обжига коррелируют с результатами работ [101, 104, 156], согласно которым исходные компоненты α - Si_3N_4 , CaO, Al_2O_3 и AlN образуют эвтектический расплав при 1500 °С, который кристаллизуется с образованием Ca- α -сиалона. При температуре ниже эвтектической происходят побочные реакции, которые приводят к образованию промежуточной кристаллической фазы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, с содержанием остаточных α - Si_3N_4 и AlN.

3.2.3. Влияние содержания спекающей добавки на микроструктуру композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON

СЭМ-фотографии сколов керамических образцов SN5-SN40 ($T_{\text{обж}} = 1650$ °С), представлены на рисунке 29 А-Г. Микроструктура образца SN5 представлена зернами удлиненной формы, свидетельствующих об образовании фазы β - Si_3N_4 (рисунок 29 А).

В образцах, полученных при 1650 °С прослеживается изменение форм зёрен: от стержнеобразной к равноосной, по мере увеличения содержания алюминатов кальция. Изменение морфологии зёрен очевидно обусловлено изменением фазового состава керамики, а именно снижением массовой доли β - Si_3N_4 и ростом содержания Ca- α -сиалона. В образцах SN30 и SN40 зерна керамики, по всей видимости, покрыты аморфной составляющей, образованной вследствие избытка оксидного расплава.

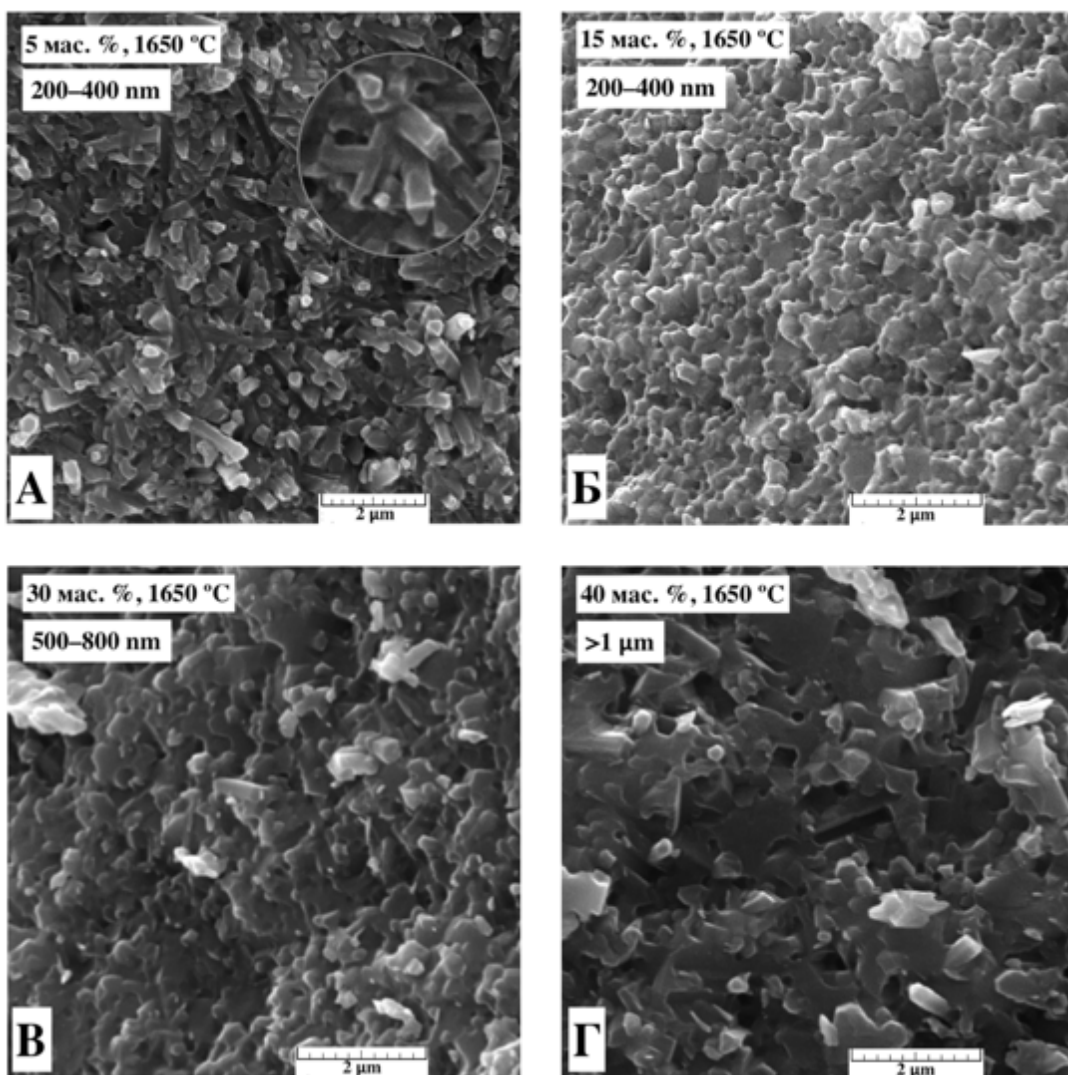


Рисунок 29 – СЭМ-изображение сколов керамики ($T_{\text{обж}}=1650\text{ }^{\circ}\text{C}$): А – SN5; Б – SN15; В – SN30; Г – SN40.

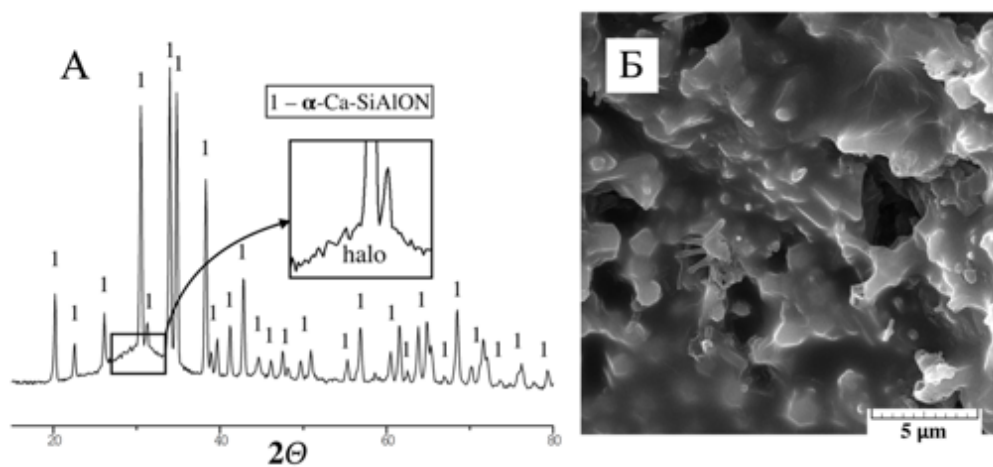


Рисунок 30 – А – Рентгенограмма образца SN50 ($1550\text{ }^{\circ}\text{C}$); Б – СЭМ-изображение образца SN50 ($1550\text{ }^{\circ}\text{C}$).

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. Состав кристаллической фазы образца SN50 представлен Ca- α -сиалоном (рисунок 30А). Присутствующее аморфное гало на дифрактограмме свидетельствует о том, что помимо кристаллической составляющей Ca- α -сиалона в образце присутствует стеклообразная фаза, которая по всей видимости покрывает зерна керамики (рисунок 30Б).

3.2.4. ПЭМ композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON

Для дополнительного изучения фазового состава и установления химического состава межзёренной 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 α - Si_3N_4 и алюминатов кальция в фазу Ca- α -сиалона. На рисунке 31 представлены дифрактограммы исследуемых образцов SN10 и SN40. Образец SN10 является многофазным, на дифрактограмме помимо идентифицированных фаз α - Si_3N_4 и Ca- α -сиалона, присутствуют рефлексы, принадлежащие β - Si_3N_4 , в то время как кристаллическая фаза образца SN40 соответствует Ca- α -сиалону.

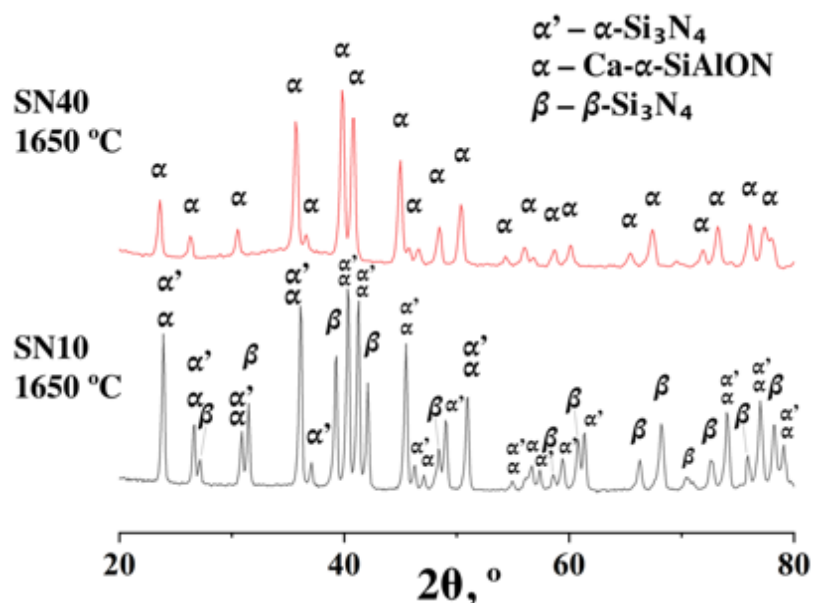


Рисунок 31 – Рентгенограммы образцов SN10 и SN40, полученных при 1650 °С.

СЭМ-изображения сколов образцов SN5–SN40, полученных при 1650 °С, свидетельствуют об изменении микроструктуры керамики в зависимости от содержания спекающей добавки (рисунок 29). Так, образцы с 5–15 масс. % добавки имеют мелкозернистую поликристаллическую структуру, в то время как более высокое содержание алюминатов кальция приводит к агрегации зёрен, в результате избытка оксидного расплава.

ПЭМ-изображения образца SN10 (1650 °С) в характеристических лучах на рисунке 32 наглядно демонстрируют распределение Si и N, свидетельствующих о нахождении зёрен нитрида кремния. Образование фазы Ca- α -сиалона, по всей видимости, происходило в промежуточных 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. %.

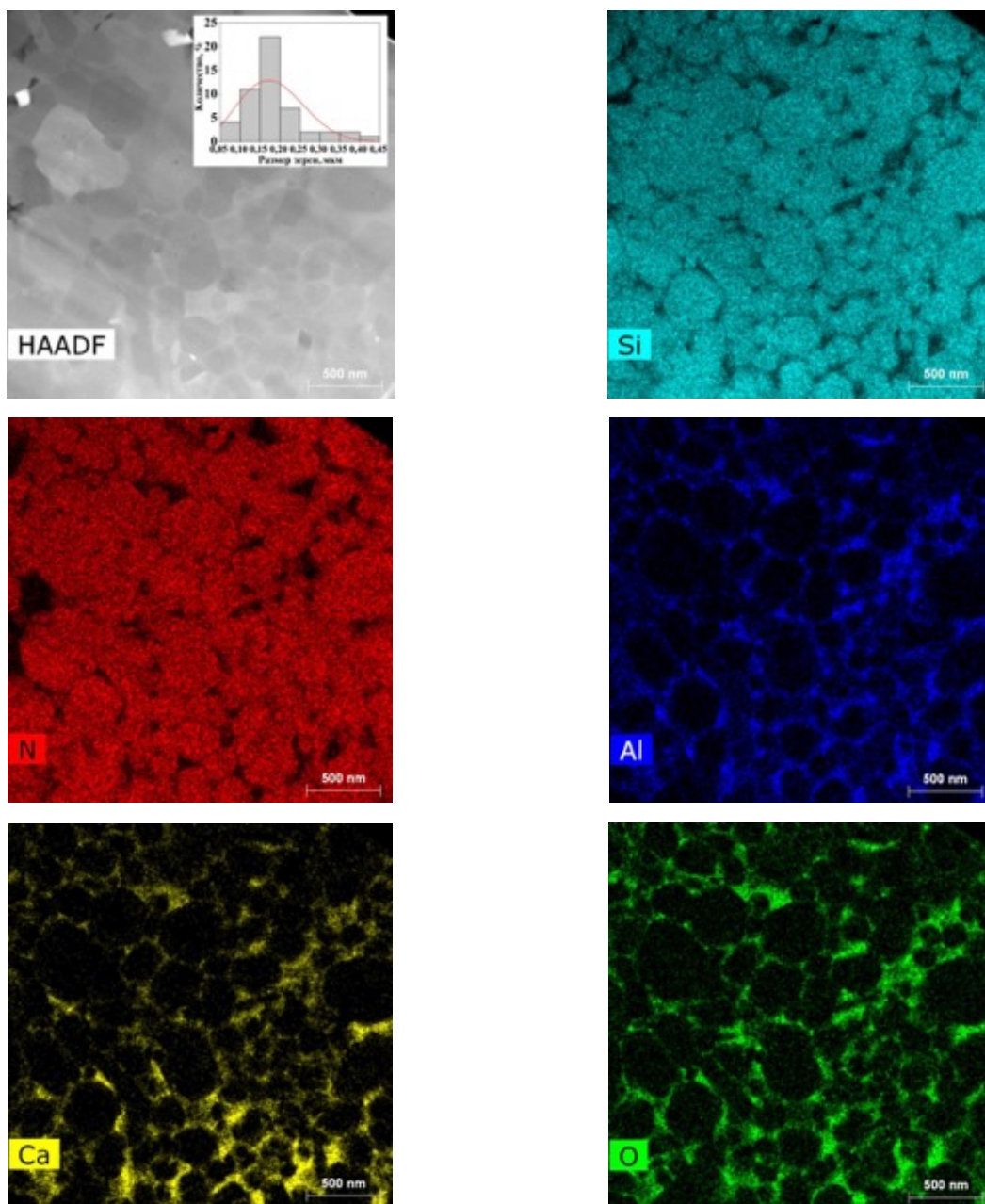


Рисунок 32 – ПЭМ-изображение образца SN10 (1650 °С) и изображения в характеристических лучах элементов (Si, N, Al, Ca, O).

В образце SN40 (рисунок 33) прослеживается более равномерное распределение элементов: помимо локального преобладания, элементы Si и N так же зафиксированы в промежуточных областях с высокой концентрацией Al, Ca и O; присутствие Al прослеживается по всей площади образца.

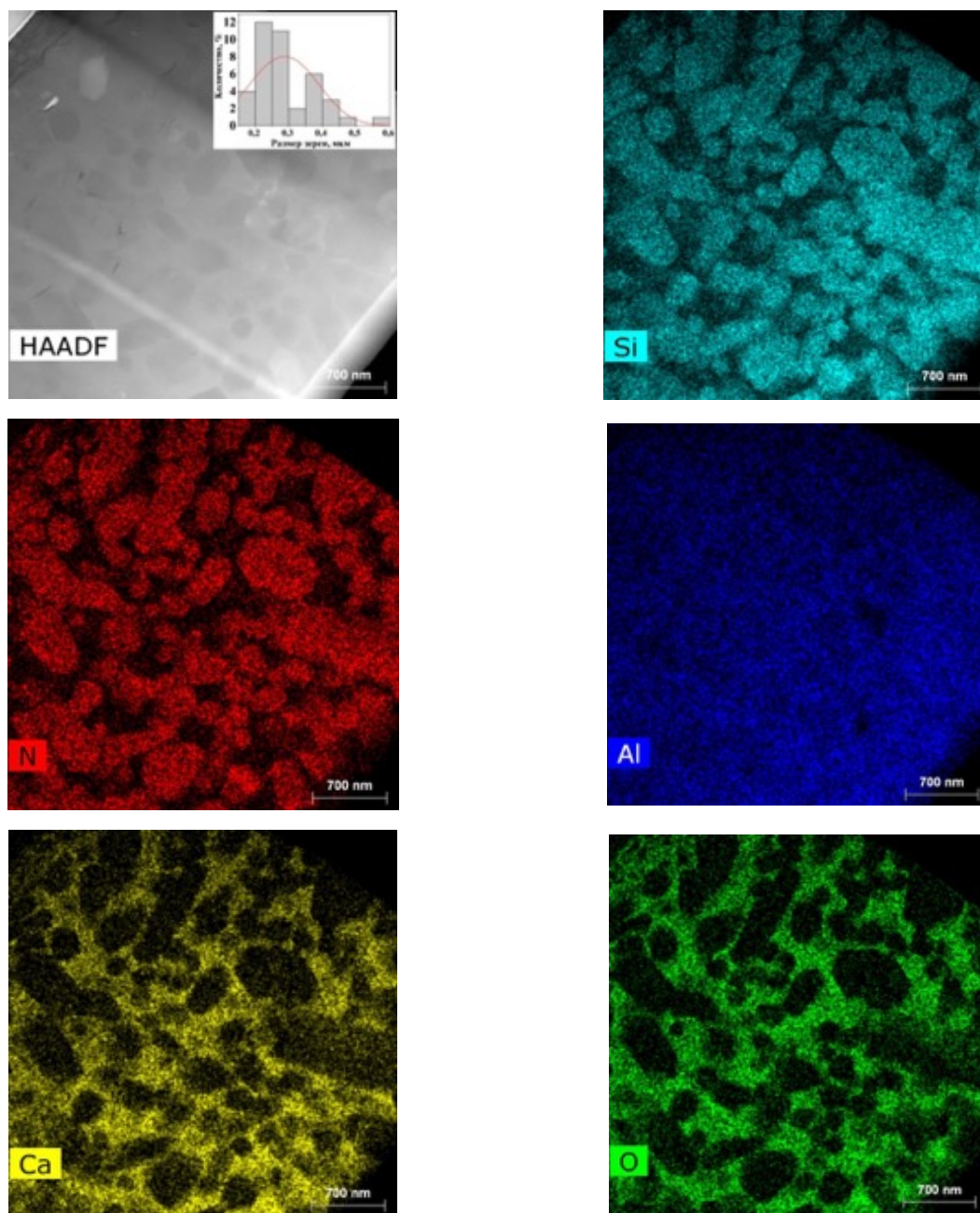
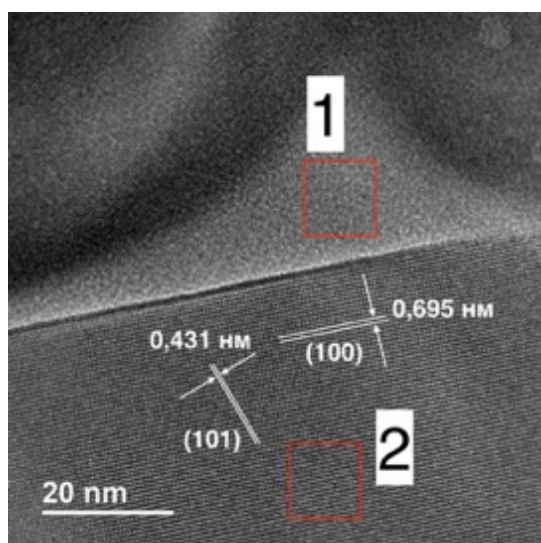


Рисунок 33 – ПЭМ-изображение образца SN40 (1650 °С) и изображения в характеристических лучах элементов (Si, N, Al, Ca, O).

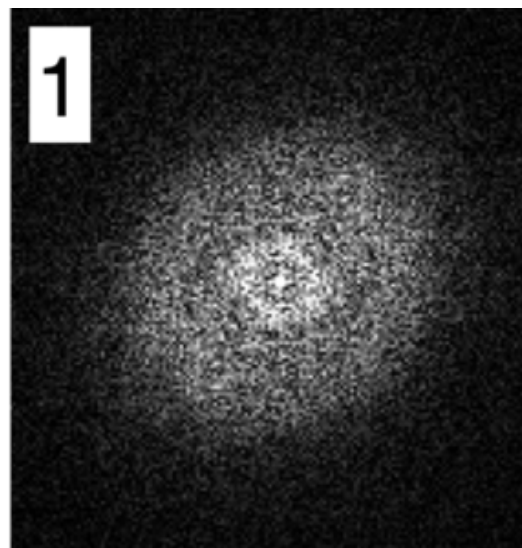
Межзёренные области в образце SN40 заметно шире, что вызвано более высоким содержанием добавки алюминатов кальция. Основной кристаллической фазой образца SN40 является Ca- α -сиалон, однако ввиду высокого содержания алюминатов кальция в образце содержится заметная доля стеклообразной фазы.

На рисунке 34А представлена ПЭМ-фотография высокого разрешения границы раздела кристалл-стеклофаза в области тройного стыка зёрен в

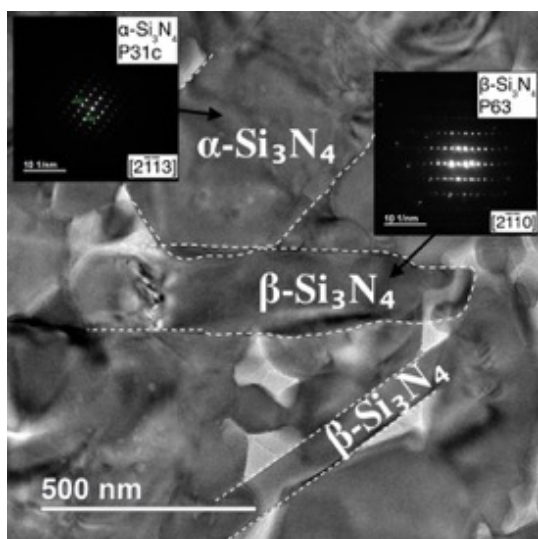
образце SN10. На рисунке 34Б представлены ПЭМ-фотография образца SN10 и картины электронной дифракции зёрен α/β - Si_3N_4 .



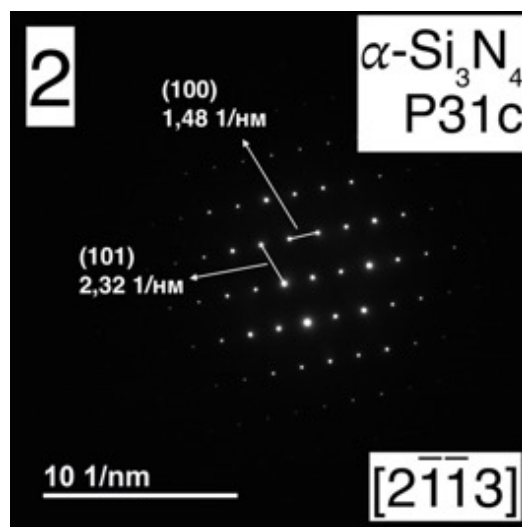
А



В



Б



Г

Рисунок 34 – А – ПЭМ-фотография границ раздела кристалл-стеклофаза в области тройного стыка зёрен в образце SN10; Б – ПЭМ-фотография зёрен α - и β - Si_3N_4 в образце SN10 и картины электронной дифракции; В, Г – картины электронной дифракции областей 1 и 2.

Фазовый состав образцов подтверждается картинами электронной дифракции зёрен керамики и установленными межплоскостными расстояниями. Результаты ПЭМ согласуются с данными РФА, в соответствии

с которыми образец SN10 является многофазным и содержит нитрид кремния α/β модификаций и Ca- α -сиалон. Кристаллическая фаза образца SN40 представлена только Ca- α -сиалоном (таблица 6, рисунок 31).

На рисунке 35А приведена ПЭМ-фотография границы раздела зерна керамики и аморфной области. Картина электронной дифракции кристаллической области 2 (рисунок 35В) идентифицирована, как Ca- α -сиалон пространственной группы P31c.

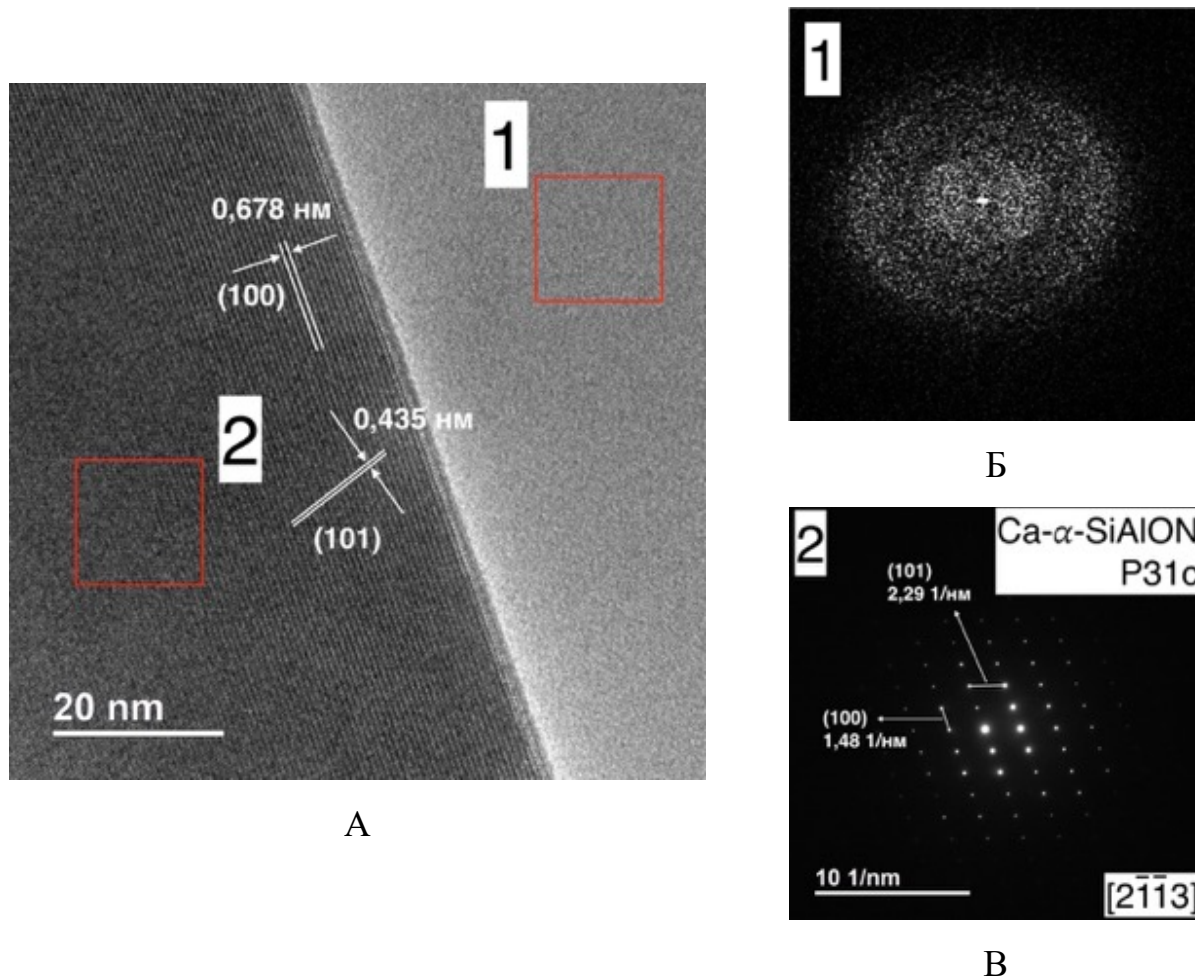
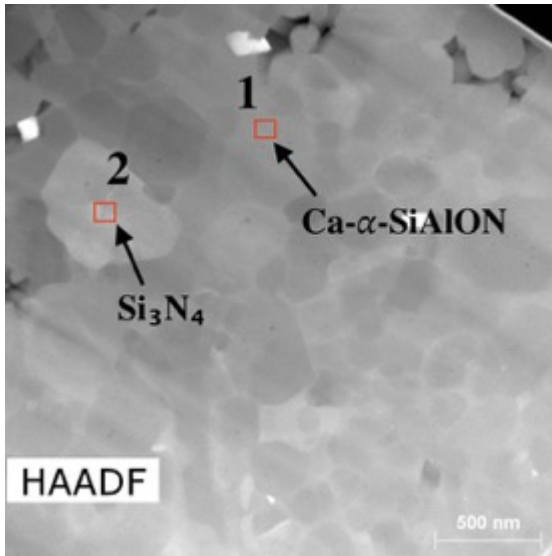


Рисунок 35 – А – ПЭМ-фотография границы раздела фаз кристалл-стеклофаза в образце SN40 (1650 °С); Б, В – картины электронной дифракции областей 1 и 2.

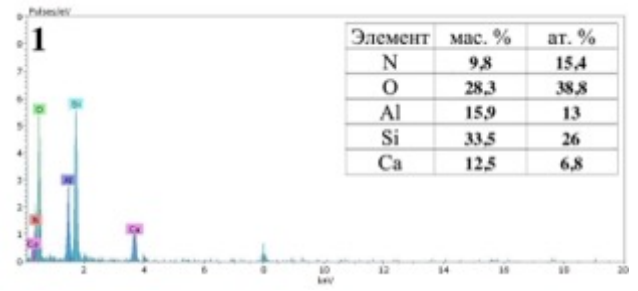
По ПЭМ-фотографиям высокого разрешения определены межплоскостные расстояния образцов SN10 (рисунок 34А) и SN40 (рисунок

35А). Межплоскостные расстояния 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 Са-сиалона. Результаты согласуются с расшифровками и значениями межплоскостных расстояний, рассчитанных по картинам электронной дифракции образцов SN10 (рисунок 34Г) и SN40 (рисунок 35В).

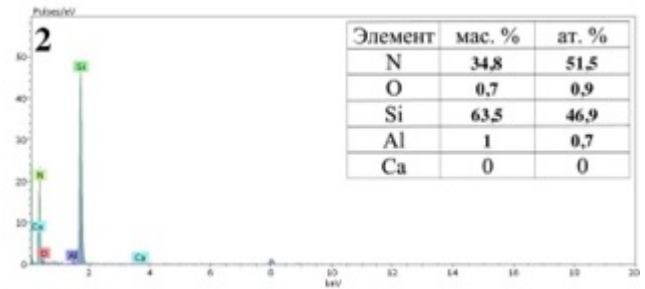
На рисунке 36А представлена ПЭМ-фотография образца SN10 на которой отмечены зерна нитрида кремния и Са- α -сиалона. Данные локального рентгеноспектрального анализа и содержание элементов соответствующих областей представлены на рисунке 36Б, В. На рисунке 37 представлены ПЭМ-фотография и рентгеновские спектры образца SN40, в соответствии с которыми установлен элементный состав зерна и межзёренной области образца SN40 состоящих из Са- α -сиалона и остаточной рентгеноаморфной фазы алюмосиликатного состава. Формирование аморфных областей связано с высоким содержанием спекающей добавки в образце SN40 и неполным превращением алюмосиликатов в Са- α -сиалон. В образце SN10, с меньшим содержанием алюминатов кальция, объемная доля стеклофазы ниже и находится преимущественно в областях тройного стыка зёрен (рисунок 34А).



А

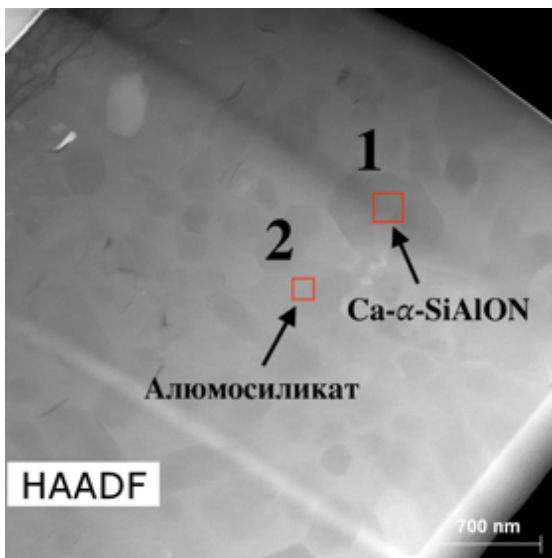


Б

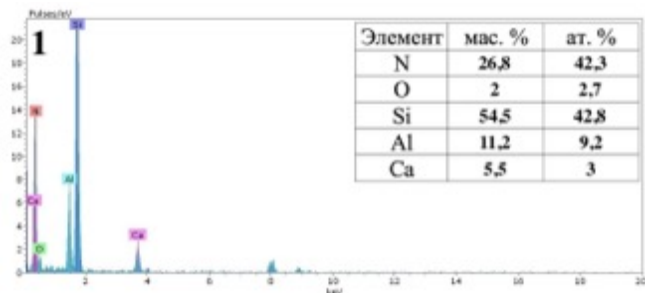


В

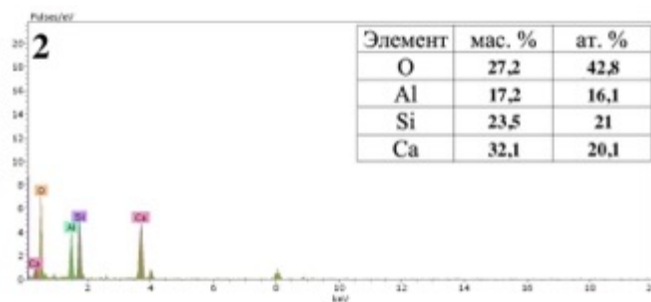
Рисунок 36 – А – ПЭМ-изображение образца SN10 (1650 °C); Б, В – Рентгеноспектральный анализ и количественный элементный анализ областей 1 и 2.



А



Б



В

Рисунок 37 – А – ПЭМ-изображение образца SN40 (1650 °C); Б, В – Рентгеноспектральный анализ и количественный элементный анализ областей 1 и 2.

Данные локального рентгеноспектрального анализа, картины электронной дифракции и ПЭМ-изображение частиц порошка образца SN50 представлены на рисунке 38.

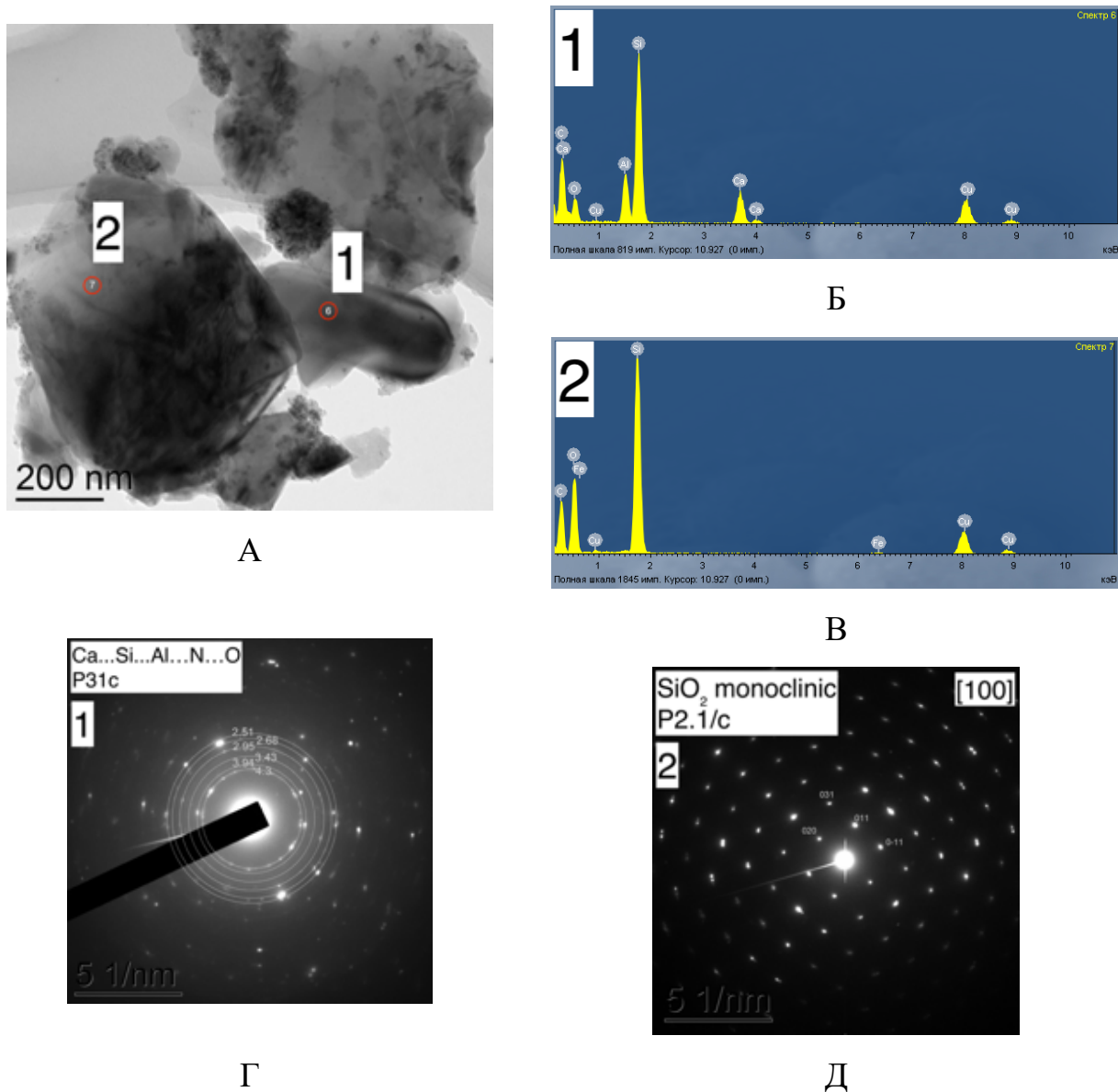


Рисунок 38 – А – ПЭМ-изображение частиц образца SN50; Б, В – Рентгеноспектральный анализ областей 1 и 2; Г, Д – картины электронной дифракции области 1 и 2.

Данные рентгеноспектрального анализа области 1 измельченного образца SN50 (рисунок 38Г) согласуются с РФА и подтверждает присутствие фазы Са- α -сиалона, однако содержания азота не зафиксировано ввиду

наложения линий излучения азота и кальция. На рисунке 38Г представлена картина электронной дифракции частицы измельченного образца SN50. 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 рентгеноспектрального анализа и электронная дифракция области 2 (рисунок 38В, Д) свидетельствуют о присутствии SiO₂, образованного, вероятно, в результате кристаллизации вторичных оксидных фаз.

Методами ПЭМ в сочетании с локальным рентгеноспектральным анализом идентифицированы фазы нитрида кремния и Ca- α -сиалона в образцах SN10 и SN40. В соответствии с рентгеноспектральным анализом образцов и изображениям в характеристических лучах элементов Si, N, Al, Ca, O установлен химический состав стеклообразных зернограничных областей. Аморфные участки алюмосиликатного состава наблюдались в матрице образца SN40, в то время как в образце SN10 аморфная фаза распределена по границам зёрен. Установленные фазовые составы керамических образцов, определенные ПЭМ и РФА согласуются между собой. Кристаллическая фаза образца SN10 представлена α -Si₃N₄, Ca- α -сиалоном и β -Si₃N₄, а образец SN40 состоит из фазы Ca- α -сиалона.

3.2.5. Влияние содержания спекающей добавки на КТР композитов

Si₃N₄–Ca- α -SiAlON

Коэффициенты термического расширения образцов SN5–SN40 (1600 °С) в интервале температур 100–1300 °С находятся в диапазоне $\alpha_L=11,5 \cdot 10^{-6}$ – $11,9 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ (рисунок 39). С увеличением температуры, в интервале 1350–1500 °С, наблюдается усадка образцов SN10–SN40.

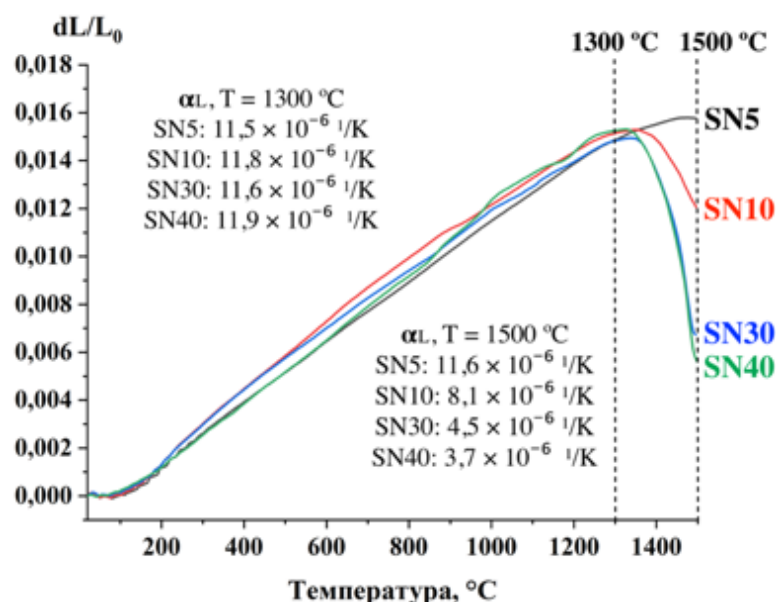


Рисунок 39 – Кривые линейного термического расширения образцов SN5–SN40 (1600 °C). Значения α_L в интервалах 100–1300 °C и 100–1500 °C.

Увеличение объемной доли стеклообразной фазы с ростом содержания спекающей добавки в образцах приводит к росту термической усадки. В образце SN5 с наименьшим содержанием добавки алюминатов кальция термической усадки в интервале 1350–1500 °C не зафиксировано.

3.2.6. Влияние температуры обжига и содержания спекающей добавки на механические свойства композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Ca--}\alpha\text{-SiAlON}$

Зависимости плотности, микротвердости по Виккерсу, трещиностойкости образцов SN5–SN40 от температуры обжига и содержания алюминатов кальция приведены на рисунке 40А–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 °C. 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 40Б и В приведены литературные значения микротвердости и трещиностойкости керамики азот-обогащенных Са- α -сиалонов [108], кислород-обогащенных Са- α -сиалонов [109] и Υ - α -сиалона [156], полученных горячим прессованием при 1750 – 1800 °С. В частности, в работе [108] получены образцы керамики на основе азотообогащенных Са- α -сиалонов с трещиностойкостью $7,8$ МПа·м^{1/2}.

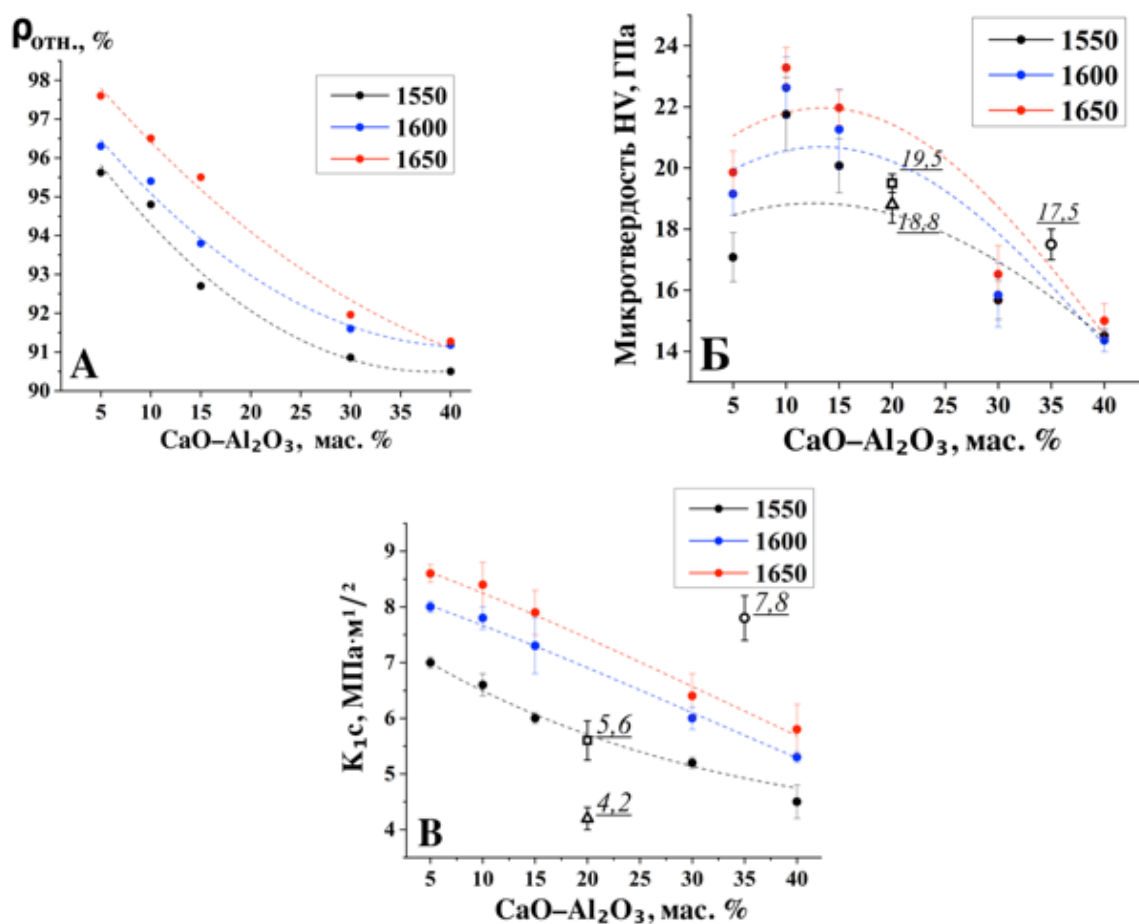


Рисунок 40 – Механические свойства образцов SN5–SN40:

А – относительная плотность; Б – микротвердость по Виккерсу; В – Трещиностойкость K_{1c} . Температура обжига 1550 – 1650 °С. Значения микротвердости и трещиностойкости аналогов: \bigcirc – $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-CaH}_2$ (ГП 1800 °С) [108]; \square – $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{AlN-CaO}$ (ГП 1750 °С) [109]; \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) [157].

Высокая трещиностойкость Ca-сиалонов объясняется дополнительным введением CaH₂ и увеличением текучести жидкой фазы, способствующей росту зерен 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, установлено снижение K_{Ic} от $8,6 \pm 0,2$ (для образца SN5) до $5,8 \pm 0,4$ МПа·м^{1/2} (для образца SN40). Высокая трещиностойкость образцов SN5 обусловлена микроструктурой, содержащей стержнеобразные зерна β -Si₃N₄. Снижение трещиностойкости вызвано не только снижением массовой доли фазы β -Si₃N₄, а в большей степени увеличением объемной доли межзёренной стеклообразной фазы.

Механические свойства керамики зависят от соотношения фаз α/β -Si₃N₄, содержания стеклообразной фазы и образования Ca- α -сиалона. Образование крупных стержнеобразных зёрен β -Si₃N₄ 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 -Si₃N₄ 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 -Si₃N₄ и равноосных мелких зёрен α -Si₃N₄ и Ca- α -сиалона, за счет чего достигаются относительно высокие значения микротвердости и трещиностойкости. Снижение механических свойств образцов, содержащих свыше 10 масс. % алюминатов кальция обусловлено как отсутствием зерен β -Si₃N₄, так и избытком не прореагировавшего оксидного расплава, образующего впоследствии стеклообразную фазу в межзёренной области.

3.3. Стойкость к окислению и кристаллизация стеклообразной фазы в композитах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$

По данным термогравиметрии на воздухе до 1300 °С, приведённым на рисунке 41, 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.

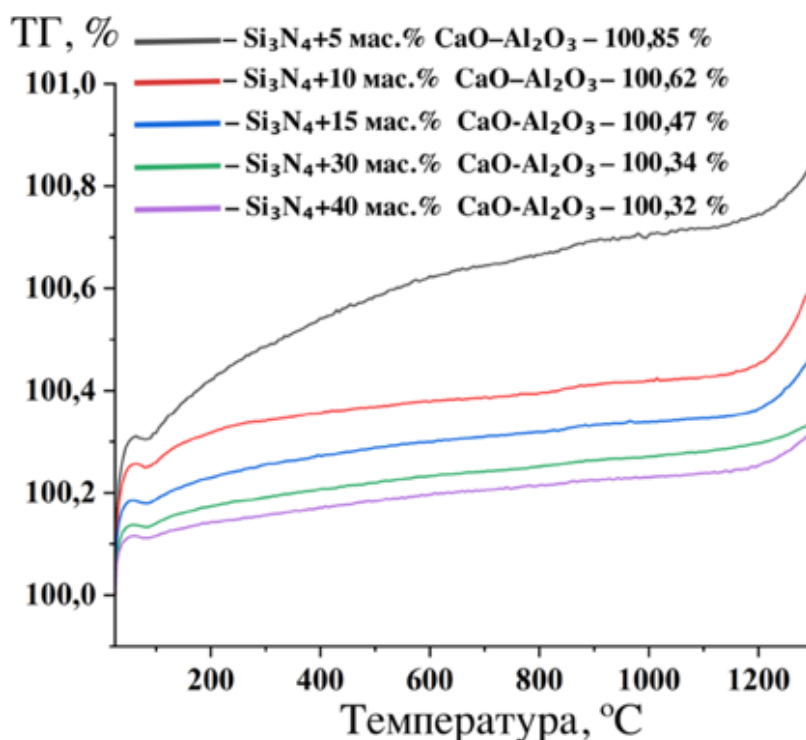


Рисунок 41 – Кривые окисления образцов керамики SN5–SN40 (1600 °С).

Известно, что керамика на основе $\text{M-}\alpha\text{-сиалонов}$ обладает большей термической стабильностью, по сравнению с керамикой нитрида кремния и $\beta\text{-SiAlON}$. Результаты исследований [97, 100] продемонстрировали, что термическая стабильность и стойкость к окислению $\text{Ca-}\alpha\text{-сиалона}$ превосходят $\text{M-}\alpha\text{-сиалоны}$, стабилизированные самарием и неодимом. Рост содержания стеклообразной фазы в образцах является фактором увеличения

стойкости к окислению на воздухе, поскольку аморфные границы препятствуют окислению зёрен керамики.

В керамике Ca- α -сиалонов методом дополнительной термической обработки возможно поддерживать количество стеклообразной фазы на низком уровне [108]. Дополнительная термообработка керамики также может способствовать улучшению механических свойств, особенно при повышенных температурах. Согласно результатам ПЭМ, увеличение содержания алюминатов кальция приводит к росту объемной доли стеклообразной алюмосиликатной фазы. Поэтому, для изучения частичной и, возможно, полной кристаллизации стеклообразной фазы проводили дополнительную термообработку образцов SN30 и SN40 (1600 °C) при температуре 1600 °C 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.

На рисунке 42 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 межзёренные области (рисунок 42 А, Б). Поверхности дополнительно термообработанных, травленных образцов SN30 и SN40 (рисунки 42 А*, Б*) характеризуются четко очерченными зёрнами керамики.

Объемные доли растворенной стеклофазы спеченных образцов SN30 и SN40 составили 29 и 37 об. % соответственно (рисунок 42 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 42 А*, Б*).

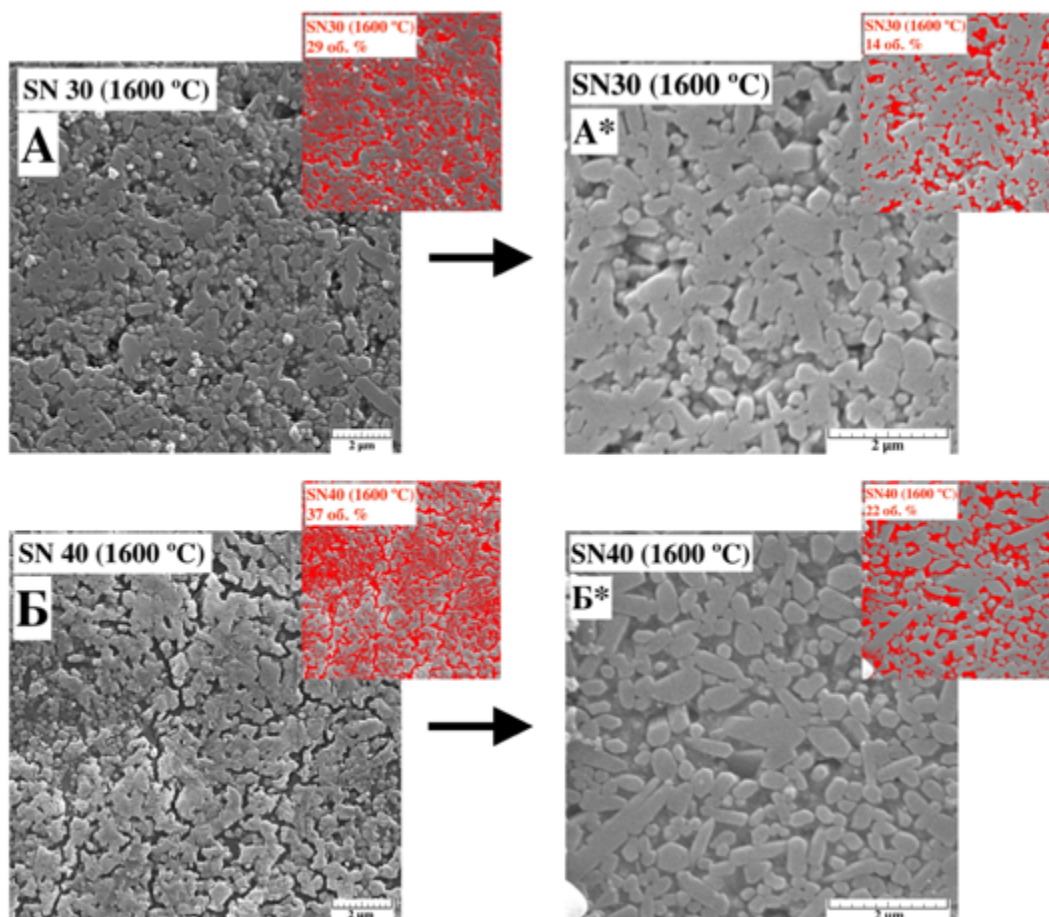


Рисунок 42 – СЭМ-фотографии шлифов SN30 (А/А*) и SN40 (Б/Б*) (1600 °С) до и после дополнительной термообработки при 1600 °С в течение 2 часов.

Отмеченные области красного цвета и объемный процент заполнения соответствуют вытравленным участкам образцов.

Дифрактограммы спеченных и дополнительно термообработанных образцов SN30 и SN40 представлены на рисунках 43 и 44. В спеченных образцах SN30 регистрируются sdвоенные рефлексы, относящиеся к изоструктурным фазам α - Si_3N_4 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.

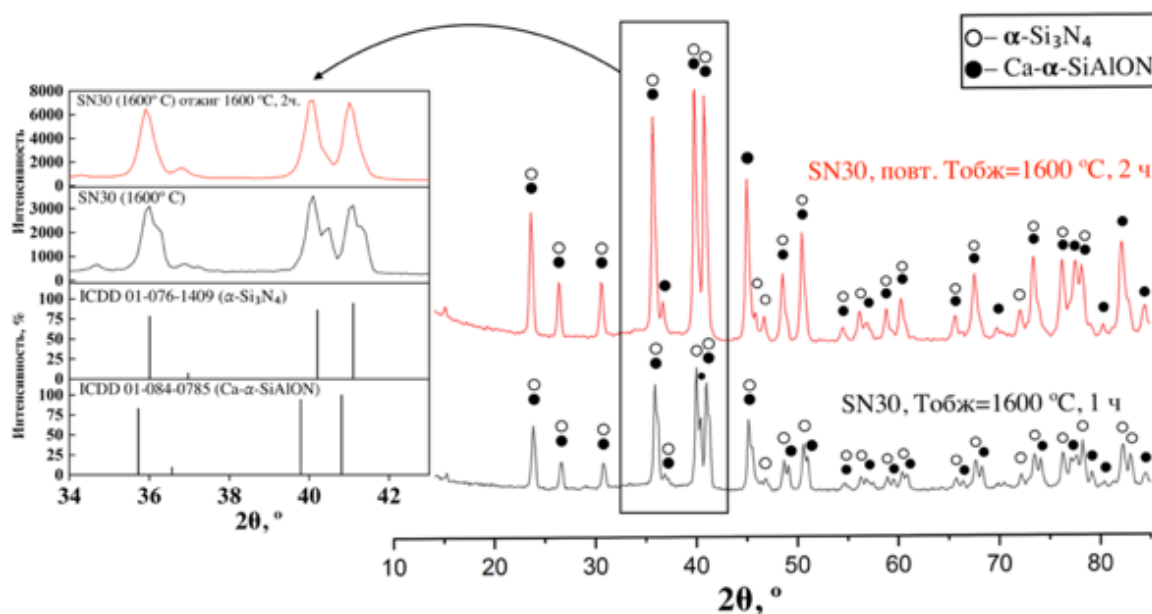


Рисунок 43 – Рентгенограммы образца SN30 ($T_{\text{обж}} = 1600 \text{ } ^\circ\text{C}$) до и после дополнительной термообработки при температуре $1600 \text{ } ^\circ\text{C}$.

На дифрактограмме спеченного образца SN40 в области углов 2θ 35° – 42° присутствует гало (рисунок 44). 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 составили $a = 7,8233$ и $c = 5,6815 \text{ \AA}$, что несколько ниже значений для $\text{Ca}_{0,67}\text{Si}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{0,7}\text{N}_{15,3}$ ($a = 7,8383$ и $c = 5,7033 \text{ \AA}$, ICDD 01-084-0785) и, что очевидно связано с изменением его состава вследствие обогащения оксидом алюминия. Значения параметров решетки α - Si_3N_4 составляют $7,7696$ и $5,6438 \text{ \AA}$ (ICDD 01-076-1409).

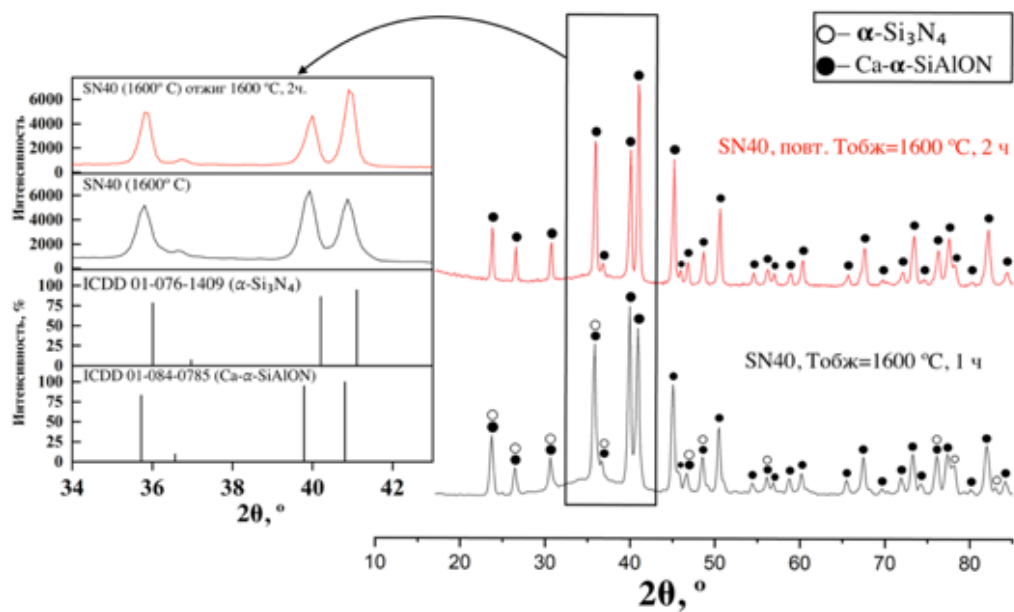


Рисунок 44 – Рентгенограммы образца SN40 ($T_{\text{обж}} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) до и после дополнительной термообработки при температуре $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

На рисунке 45 представлены значения относительной плотности, микротвердости по Виккерсу и трещиностойкости спеченных образцов SN30 и SN40 и после дополнительной термообработки.

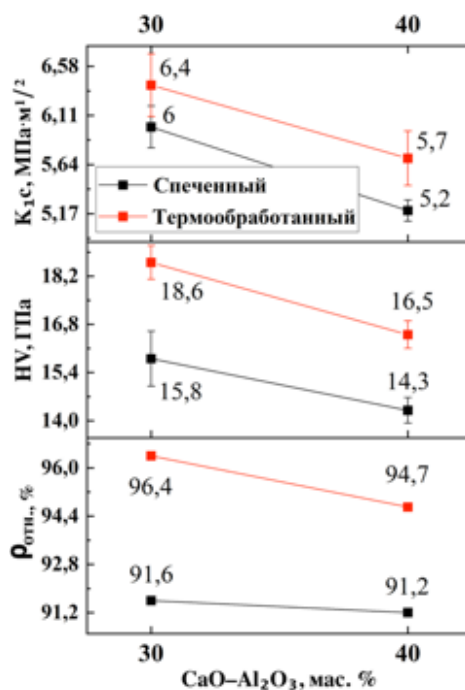


Рисунок 45 – Сравнение относительной плотности, микротвердости по Виккерсу образцов SN30 и SN40 ($1600\text{ }^{\circ}\text{C}$) и после дополнительной обработки при $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2 ч.

Видно, что значения перечисленных механических свойств после дополнительной 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.

4. Получение композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ и изучение их свойств

4.1. Подготовка исходных смесей порошков

Для получения композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ использовали порошки нитрида кремния и спекающей добавки алюминатов кальция эвтектического состава. 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.

Таблица 7 – Исходные смеси порошков и массовое содержание TiN в композите $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$.

Образец	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 10 масс. %	Ti, масс. %	TiN, об. %
SN10T5	96	6	3,8
SNS10T10	90	10	7,9
SN10T15	85	15	12,1
SN10T30	70	30	26,5
SN10T40	60	40	37,7
SN10T50	50	50	50,4

Полученные суспензии сушили до полного высыхания порошков при температуре 90 °С, затем гранулировали с использованием сита 0063. 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 нагревания 10 °С/мин в атмосфере азота при давлении 30 МПа, с изотермической выдержкой 1 час.

4.2. Свойства композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Ca-}\alpha\text{-SiAlON--TiN}$

4.2.1. Влияние содержания титана на фазовый состав композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Ca-}\alpha\text{-SiAlON--TiN}$

Дифрактограммы исследуемых образцов SN10T5, SN10T15 и SN10T30, полученных при 1650 °С, свидетельствуют о присутствии основных фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, Ca- α -сиалона и TiN (рисунок 46). 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.

На дифрактограммах так же присутствуют рефлексы слабой интенсивности, принадлежащие $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, обусловленные протеканием механизма растворения–кристаллизации $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с участием жидкой фазы [3]. Исходя из анализа дифрактограмм образцов и оценки параметра элементарной ячейки ($a=4,245 \text{ \AA}$) можно предположить, что состав нитрида титана соответствуют $\text{TiN}_{0,9}$, согласно [158]. Образование нитрида титана происходит с увеличением его массовой доли, поэтому исходя из химической реакции азотирования титана были рассчитаны объемные доли $\text{TiN}_{0,9}$, которые представлены в таблице 7.

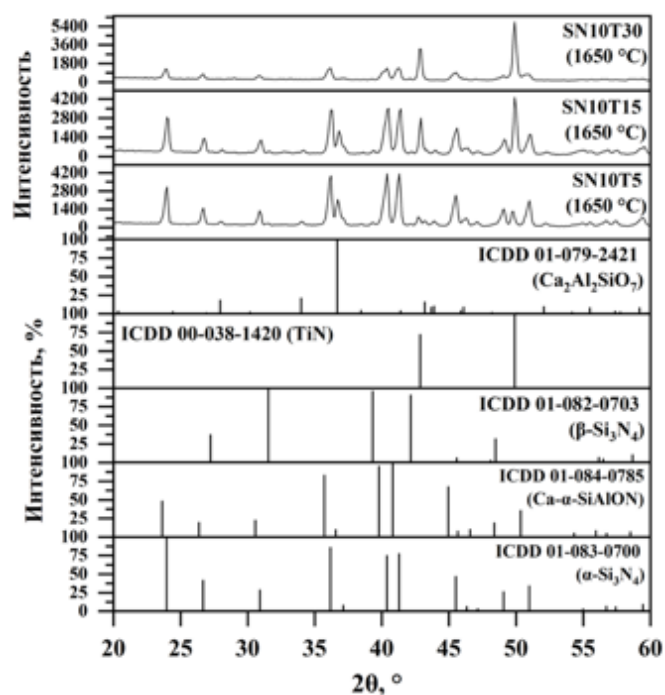


Рисунок 46 – Дифрактограммы образцов SN10T5, SN10T15, SN10T30.

Горячее прессование при 1650 °С.

На дифрактограммах образцов SN10T5 и SN10T15, полученных при 1700 °С, рефлексы β-Si₃N₄ более интенсивны, относительно образцов, полученных при 1650 °С (рисунок 47).

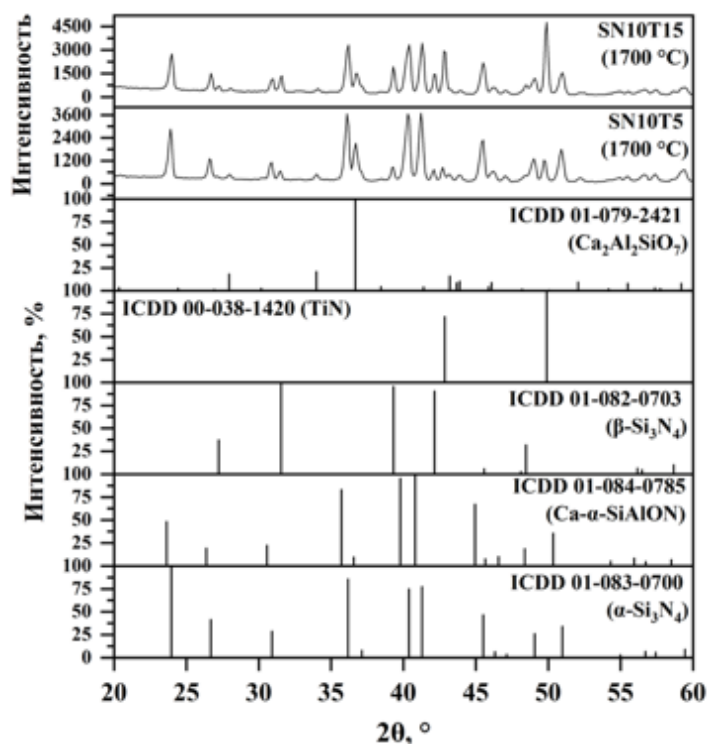


Рисунок 47 – Дифрактограммы образцов SN10T5 и SN10T15. Горячее прессование при 1700 °С.

Увеличение интенсивности рефлексов β - Si_3N_4 обусловлено более высокой температурой обжига, способствующей более полному растворению α - Si_3N_4 в оксидном расплаве с кристаллизацией в β - Si_3N_4 . Полученные результаты согласуются с результатами работы по изучению свойств композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ [143]. В работе показано, что композиты, полученные методом горячего прессования при 1800 °С с использованием порошков α - Si_3N_4 , TiN (30 об. %) и спекающей добавкой $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$, содержат β - Si_3N_4 , а границы зёрен состоят из Y-сиалона.

В нашей работе образование композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Ca--}\alpha\text{-SiAlON--TiN}$ происходит при последовательном азотировании титана и жидкофазного спекания нитрида кремния с образованием Ca- α -сиалона и β - Si_3N_4 . Согласно [159, 160] металлический титан начинает азотироваться при 500 °С, при 800 °С азотирование протекает интенсивнее. Полное азотирование с образованием TiN достигается при 1200 °С. Нитрид титана обладает стойкостью к окислению до 1400 °С [161], благодаря чему не вступает во взаимодействие с расплавом алюминатов кальция при жидкофазном спекании композита.

4.2.2. Распределение фазы TiN в матрице композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Ca--}\alpha\text{-SiAlON--TiN}$

Фотографии СЭМ шлифованных поверхностей композитов SN10T5–SN10T50, полученных при 1650 °С представлены на рисунке 48. В композитах SN10T30–SN10T40 наблюдается образование крупных контактирующих зёрен нитрида титана, образующих непрерывную сетку.

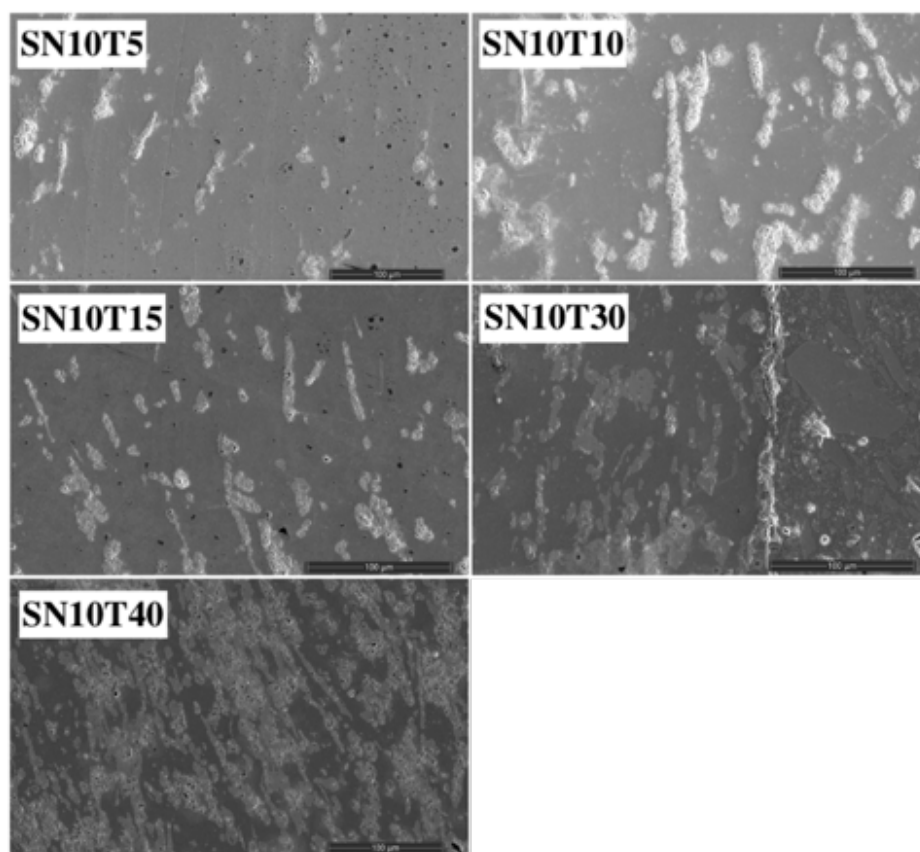


Рисунок 48 – СЭМ-изображения композитов SN10T5–SN10T40, полученных при 1650 °С.

При рассмотрении включений нитрида титана, заметно, что зерна представлены агломератами, состоящих из более мелких зёрен TiN с размерами 1–5 мкм. Строение агломерата нитрида титана представлено на рисунке 49.

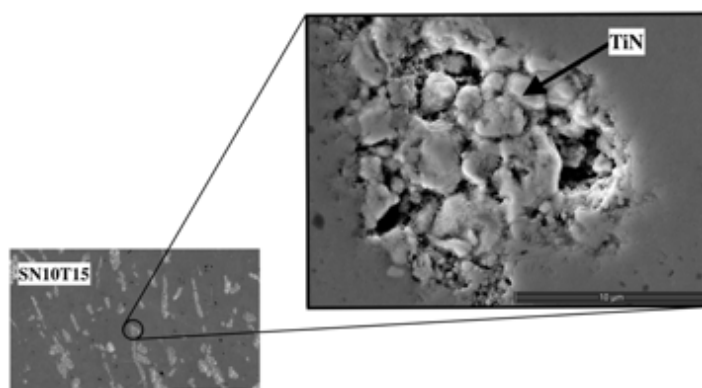


Рисунок 49 – СЭМ-изображение зерна TiN в композите с добавлением 15 масс. % Ti.

Возникновение подобной структуры зёрен может быть связано с разностью плотностей исходного титана и образуемого нитрида титана. Аналогичные результаты были получены в работе [128], в которой подробно описан процесс азотирования титана в композите $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ и было отмечено образование пористых зёрен нитрида титана.

4.2.3. Изучение механических свойств, удельного электросопротивления и теплопроводности композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$

Результаты измерений микротвердости по Виккерсу, плотности и открытой пористости образцов SN10T5–SN10T50, и их значения представлены на рисунках 50 и 51. По мере увеличения объемной доли нитрида титана в композите с 3,8 до 50,4 об. % наблюдается увеличение микротвердости по Виккерсу от $17 \pm 1,1$ до $29,4 \pm 0,9$ ГПа.

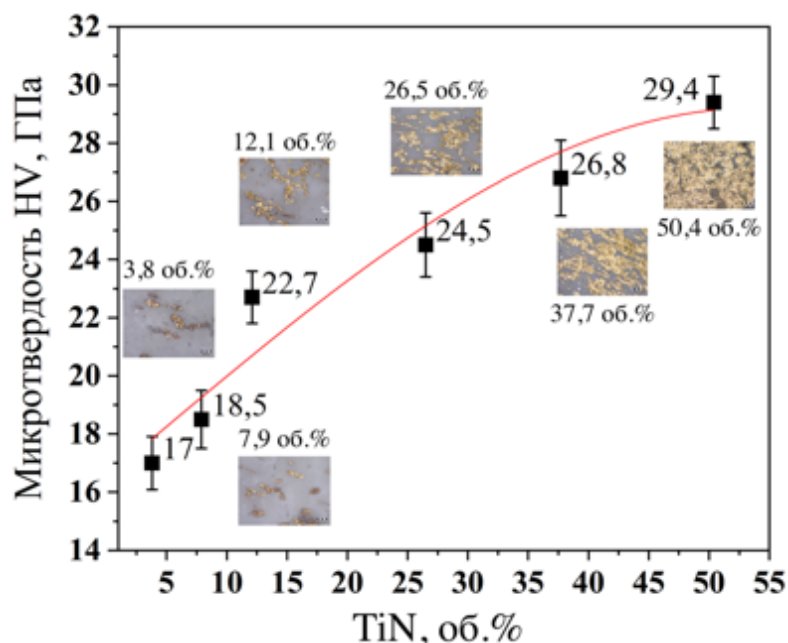


Рисунок 50 – Зависимость микротвердости по Виккерсу от содержания TiN в композитах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$, полученных при $1650\text{ }^\circ\text{C}$ и фотографии шлифов.

Плотность керамических композитов закономерно увеличивается по мере увеличения содержания нитрида титана, плотность которого составляет $5,4 \text{ г/см}^3$. Полученные при $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ образцы имеют низкие значения открытой пористости, которые существенно не изменялось с ростом содержания нитрида титана и составляли $0,05 - 0,07 \%$.

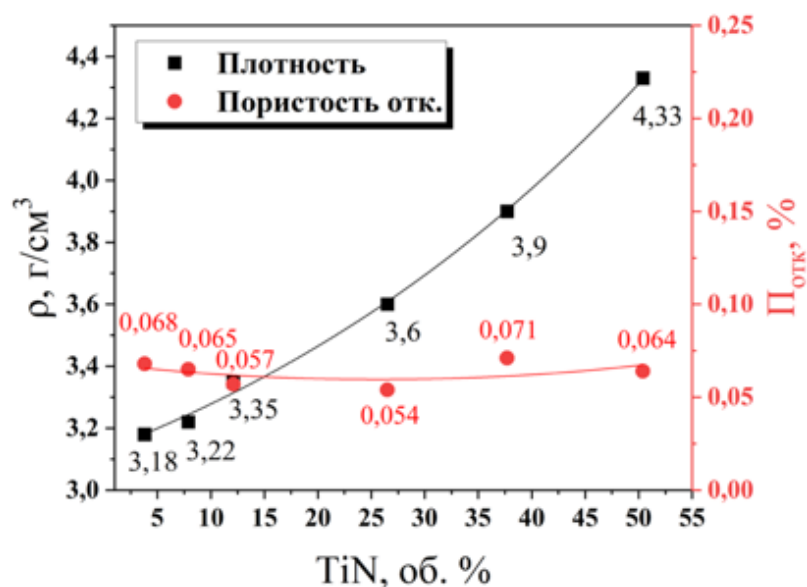


Рисунок 51 – Зависимости плотности и открытой пористости от содержания TiN в композитах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$, полученных при $1650 \text{ }^\circ\text{C}$.

В работе [162] приведены следующие значения теплопроводности керамики нитрида кремния – $20\text{--}70 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Широкий диапазон 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 [163]. 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 возникновению точечных дефектов и центров фононного рассеяния [164].

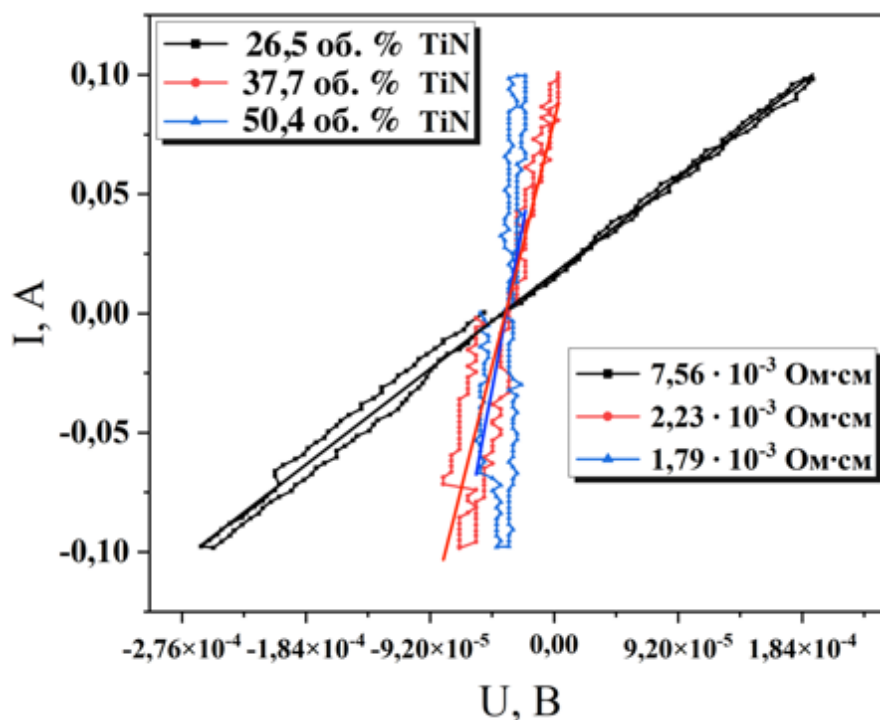


Рисунок 52 – Вольтамперная характеристика и значения удельного электросопротивления образцов SN10T30 – SN10T50, полученных при 1650 °С.

Согласно [44, 46], формирование проводящей связующей матрицы в композитах $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ происходит при содержании 30 об. % нитрида титана. Удельное электросопротивление определяли по вольтамперным характеристикам композитов SN10T30–SN10T50 (рисунок 52). При достижении 26,5 об. % TiN в композите образуются межзёрненные контакты проводящей фазы. По мере увеличения объемной доли TiN число контактов возрастает, что обуславливает снижение удельного электросопротивления в композитах SN10T30–SN10T50 с 7,56 до 1,79 мОм·см.

Теплопроводность образцов измерена в интервале температур -100–350 °С (рисунок 53). 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 составляет $29,8 \pm 1,2$ Вт/м·К. Теплопроводность композитов SN10T5–SN10T40 при 25 °С находится в диапазоне $23,4 \pm 1,1$ – $13,2 \pm 0,7$ Вт/м·К.

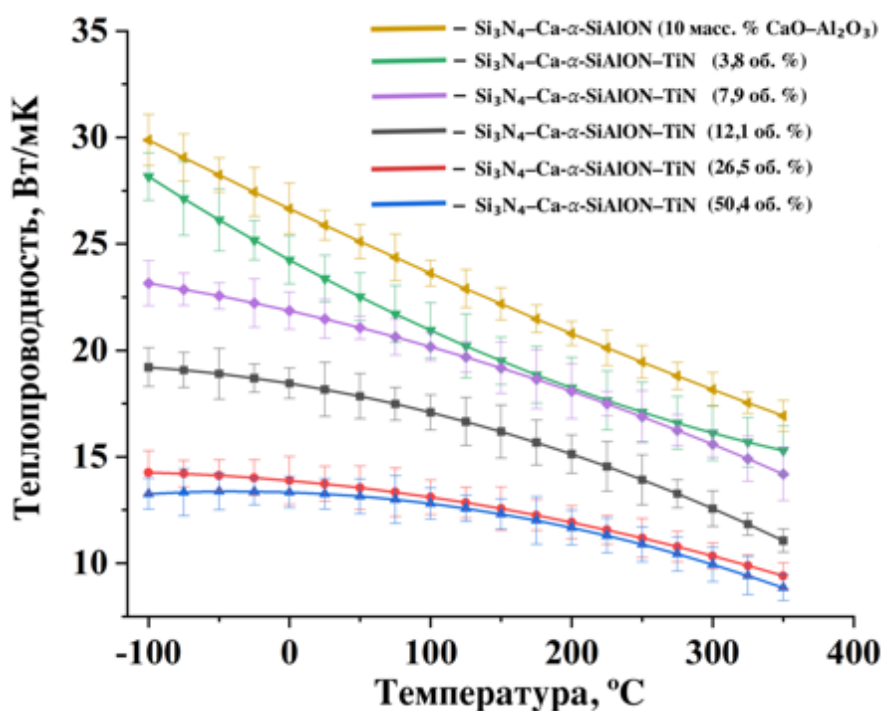


Рисунок 53 – Теплопроводность образца SN10 и композитов SN10T5–SN10T40

С ростом температуры теплопроводность керамики SN10 снижается, что характерно для диэлектриков. В твердых телах передача тепла осуществляется за счет фононов в диэлектриках и электронов в проводниках. Помимо фононного рассеяния и электронных столкновений, источниками термического сопротивления так же могут выступать дефекты (трещины, поры) и фазы, содержащиеся на границах зёрен.

В случае с композитами $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ 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 [165] 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 [166] и нитрида титана – 29 Вт/м·К при 50 °С [167]. Во-вторых, несмотря на наличие электропроводящей фазы TiN в композитах, матрицей выступает диэлектрический нитрид кремния с содержанием Ca- α -сиалона. Рассеяние на границах зёрен нитрида кремния и уменьшение длины свободного пробега фононов при колебаниях кристаллической решетки являются факторами снижения теплопроводности.

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% CaO : 51% 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. P31с) 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±0,3 до 16,5±0,4 ГПа, трещиностойкость увеличивается с 5,2±0,1 до 6±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±0,9 до 29,4±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±1,1 до 13,2±0,7 Вт/м·К. С ростом температуры от -100 до 350 °С теплопроводность всех композитов снижалась более чем на 50 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М. : Наука. 1993. 187 с.
2. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. М. : Стройматериалы, 2003. 496 с.
3. Андриевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 311-329.
4. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М. : Металлургия. 1984.
5. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Загоржевский В.В., Боровинская И.П., Куцев С.В., Солнцев К.А. Керамика Si_3N_4 с модифицирующими добавками фаз системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{AlN}$, полученная горячим прессованием // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1291-1291.
6. Косолапова Т. Я. Неметаллические тугоплавкие соединения. М. : металлургия. 1985. Т. 161.
7. Журавлева Н. В., Лукин Е.С. Керамика на основе нитрида кремния //Огнеупоры, 1993. С. 6-12.
8. Dressler W., Riedel R. Progress in silicon-based non-oxide structural ceramics //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 1997. V. 15. №. 1-3. P. 13-47.
9. Kato K., Inoue Z., Kijima K., Kawada I., Tanaka H., Yamane T. Structural approach to the problem of oxygen content in alpha silicon nitride //Journal of the American Ceramic Society. 1975. V. 58. №. 3-4. P. 90-91.
10. Hiraga K., Tsuno K., Shindo D., Hirabayashi M., Hayashi S., Hirai T. Structure of α -and β - Si_3N_4 observed by 1 MV electron microscopy //Philosophical Magazine A. 1983. V. 47. №. 4. P. 483-496.
11. Grün R. The crystal structure of β - Si_3N_4 : structural and stability considerations between α -and β - Si_3N_4 //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. 1979. V. 35. №. 4. P. 800-804.

12. Hampshire S., Jack K. H. Densification and transformation mechanisms in nitrogen ceramics //Progress in nitrogen ceramics. – Springer, Dordrecht. 1983. P. 225-230.
13. Ching W.Y., Xu Y.N., Gale J.D., Rühle M. Ab-initio total energy calculation of α - and β -silicon nitride and the derivation of effective pair potentials with application to lattice dynamics // J Am Ceram, 1998. V. 81. P. 3189-3196.
14. Sarin V. K. On the α -to- β phase transformation in silicon nitride //Materials Science and Engineering: A. 1988. V. 105. P. 151-159.
15. Priest H. F., Burns F. C., Priest G. L., Skaar E. C. Oxygen content of alpha silicon nitride //Journal of the American Ceramic Society. 1973. V. 56. №. 7. P. 395-395.
16. Greskovich C., Prochazka S. Observations on the $\alpha\beta$ -Si₃N₄ Transformation //Journal of the American Ceramic Society. 1977. V. 60. №. 9–10. P. 471-472.
17. Zerr A., Miehe G., Serghiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Boehler R. Synthesis of cubic silicon nitride //Nature. 1999. V. 400. №. 6742. P. 340-342.
18. Sekine T., He H., Kobayashi T., Zhang M., Xu F. Shock-induced transformation of β -Si₃N₄ to a high-pressure cubic-spinel phase //Applied Physics Letters. 2000. V. 76. №. 25. P. 3706-3708.
19. Lysenkov A.S., Ivicheva S.N., Titov D.D., Kargin Y.F., Kim K.A., Frolova M.G., Danilin K.D. Silicon Nitride Ceramics with Light-Melting Sintering Additive in CaO–TiO₂ System // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. No 1. P. 012080.
20. Hampshire S. Silicon Nitride Ceramics–Review of Structure, Processing and Properties // J. Achiev. Mater. Manuf. 2007. V. 24. № 1. P. 43-50.
21. Liu X.J., Huang Z.Y., Ge Q.M., Sun X.W., Huang L.P. Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics Prepared by Pressureless Sintering with MgO–Al₂O₃–SiO₂ as Sintering Additive // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. V. 25. № 14. P. 3353-3359.
22. Petzow G., Herrmann M. Silicon Nitride Ceramics // High Performance Non-Oxide Ceramics II. 2002. P. 47-167.

23. Sorrell C. C., Hardcastle P. H., Druitt R. K., Howlett C. R., McCartney E. R. Results of 15-year clinical study of reaction bonded silicon nitride intervertebral spacers //Abstract presented at the 7th World Biomaterials Congress, Sydney, Australia. 2004.
24. Yamamoto A., Honma R., Sumita M., Hanawa T. Cytotoxicity evaluation of ceramic particles of different sizes and shapes //Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials. 2004. P. 68. №. 2. P. 244-256.
25. Howlett C. R., McCartney E., Ching W. The effect of silicon nitride ceramic on rabbit skeletal cells and tissue. An in vitro and in vivo investigation //Clinical orthopedics and related research. 1989. №. 244. P. 293-304.
26. Перевислов С.Н. Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками // Стекло и керамика. 2013. № 7. С. 34-38.
27. Tomkovich M.V. Sintering and Properties of Materials Based on Nanosized Silicon Nitride Powder // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1942. № 1. P. 012040.
28. Yang J.F., Ohji T., Kanzaki S., Díaz A., Hampshire S. Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics with Controlled Porosity // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 6. P. 1512-1516.
29. Lee C.E., Kim M.J., Park Y.J., Ko J.W., Kim H.N., Bae S. The Effect of Silicon Particle Size on the Characteristics of Porous Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 101. P. 105647.
30. Ye C.C., Wei W.Q., Fu X., Wang C.H., Ru H.Q. Effect of Sintering Activation Energy on Si₃N₄ Composite Ceramics // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 4. P. 4851-4857.
31. Liao S., Zhou L., Jiang C., Wang J., Zhuang Y., Li S. Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Si₃N₄ Ceramics with Binary Fluoride Sintering Additives // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 14. P. 6971-6982.

32. Dai Q., He D., Meng F., Liu P., Liu X. Dielectric Constant, Dielectric Loss and Thermal Conductivity of Si₃N₄ Ceramics by Hot Pressing with CeO₂–MgO as Sintering Aid // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 121. P. 105409.
33. Mandal H. New developments in α -SiAlON ceramics //Journal of the European Ceramic Society. 1999. V. 19. №. 13-14. P. 2349-2357.
34. Cao G. Z., Metselaar R. α -Sialon ceramics: a review //Chemistry of Materials. 1991. V. 3. №. 2. P. 242-252.
35. Izhevskiy V. A., Genova L. A., Bressiani J. C., Aldinger F. Progress in SiAlON ceramics //Journal of the European Ceramic Society. 2000. V. 20. №. 13. P. 2275-2295.
36. Riley F. L. Silicon nitride and related materials //Journal of the American Ceramic Society. 2000. V. 83. №. 2. P. 245-265.
37. Niaki F. A., Mears L. A comprehensive study on the effects of tool wear on surface roughness, dimensional integrity and residual stress in turning IN718 hard-to-machine alloy //Journal of Manufacturing Processes. 2017. V. 30. P. 268-280.
38. Arunachalam R., Mannan M. A. Machinability of nickel-based high temperature alloys //Machining science and technology. 2000. V. 4. №. 1. P. 127-168
39. Wang B. et al. Advancements in material removal mechanism and surface integrity of high-speed metal cutting: A review //International Journal of Machine Tools and Manufacture. 2021. V. 166. P. 103744.
40. Ma Z., Xu X., Huang X., Ming W., An Q., Chen M. Cutting performance and tool wear of SiAlON and TiC-whisker-reinforced Si₃N₄ ceramic tools in side milling Inconel 718 //Ceramics International. 2022. V. 48. №. 3. P. 3096-3108.
41. Mo R., Ye F., Liu X., Zhou Q., Fan X., Xue J., Cheng L. A high-temperature structural and wave-absorbing SiC fiber reinforced Si₃N₄ matrix composites //Ceramics International. 2021. V. 47. №. 6. P. 8191-8199.
42. Bellosi A., Guicciardi S., Tampieri A. Development and Characterization of Electroconductive Si₃N₄–TiN Composite // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9. No 2. P. 83-93.

43. Bracisiewicz M., Medri V., Bellosi A. Factors Inducing Degradation of Properties after Long Term Oxidation of Si_3N_4 -TiN Electroconductive Composites // *Appl. Surf. Sci.* 2002. V. 202. No 3-4. P. 39-149.
44. Zivkovic Lj., Nikolic Z., Boskovic S., Miljkovic M. Microstructural Characterization and Computer Simulation of Conductivity in Si_3N_4 -TiN Composites // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 373. No 1-2. P. 231-236.
45. Martin C., Cales B., Vivier P., Mathieu P. Electrical Discharge Machinable Ceramic Composites // *Mater. Sci. Eng.: A.* 1989. V. 109. P. 351-356.
46. Guo Z., Blugan G., Kirchner R., Reece M., Graule T., Kuebler J. Microstructure and electrical properties of Si_3N_4 -TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering // *Ceramics International.* 2007. V. 33. №. 7. P. 1223-1229.
47. D'Andrea D., Pistone A., Risitano G., Santonocito D., Scappaticci L., Alberti F. Tribological characterization of a hip prosthesis in Si_3N_4 -TiN ceramic composite made with Electrical Discharge Machining (EDM) // *Procedia Structural Integrity.* 2021. V. 33. P. 469-481.
48. Carlson O. N. The N-Si (nitrogen-silicon) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1990. V. 11. №. 6. P. 569-573.
49. Forngeng W. D. Nitrides of silicon // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1958. V. 212. P. 343-348.
50. Turkdogan E. T., Bills P. M., Tippet V. A. Silicon nitrides: some physico-chemical properties // *Journal of applied chemistry.* 1958. V. 8. №. 5. P. 296-302.
51. Iwai S., Yasunaga A. On the Thermal Expansion of Si_3N_4 // *Naturwiss.* 1959. V. 46. P. 473-474.
52. Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения // Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
53. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969. 264 с.
54. Miller P. D., Lee J. G., Cutler I. B. The reduction of silica with carbon and silicon carbide // *Journal of the American Ceramic Society.* 1979. V. 62. №. 3-4. P. 147-149.

55. Grabis J., Zalite I., Reichel U. Advantages and characteristics of nano-powders produced using plasma technology //CFI. Ceramic forum international. 2000. V. 77. №. 7. P. E8-E10.
56. Arakawa T. State of the art of silicon nitride powders obtained by thermal decomposition of $\text{Si}(\text{NH})_2$ and the injection moulding thereof //Silicon Nitride- 1. Ceramic Research and Development in Japan Tokyo. December 1986. 1989. P. 81-91.
57. Brink R., Lange H. Investigations on the synthesis of fine-grained, high-purity β - Si_3N_4 -powder by crystallization of amorphous precursors //Silicon nitride. 1994.
58. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е., Прессование порошковых керамических масс. М: Металлургия, 1983. 176.
59. Washbrun M. E., Colblenz W. S. Reaction-formed ceramics //American Ceramic Society Bulletin. 1988. V. 67. №. 2. P. 356-363.
60. Morgan P.E.D. The alpha/beta question // Journal of Materials Science. 1980. V. 15. №. 3. P. 791-793.
61. Георгиу Н. К., Георгиу И. Ф., Клемазов К. В., Лисаченко М. Г., Забежайлов А. О., Русин М. Ю. Получение и свойства пористой керамики на основе реакционносвязанного нитрида кремния с использованием полых полимерных микросфер // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. №. 12. С. 1368-1374.
62. Kim Y. C., Kim C. H., Kim D. K. Effect of microwave heating on densification and $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation of silicon nitride //Journal of the European Ceramic Society. 1997. V. 17. №. 13. P. 1625-1630.
63. Hirota M. et al. Grain growth in millimeter wave sintered silicon nitride ceramics //Journal of the European Ceramic Society. 2004. V. 24. №. 12. P. 3337-3343.
64. Tanaka I., Pezzotti G., Okamoto T., Miyamoto Y., Koizumi M. Hot isostatic press sintering and properties of silicon nitride without additives //Journal of the American Ceramic Society. 1989. V. 72. №. 9. P. 1656-1660.

65. Hou Z., Wang H., Yang Y. N., Song X., Chen S., Wan S., Chen B. High-Pressure Synthesis of High-Performance Submicron-Sized Polycrystalline β - Si_3N_4 Bulk without Additives // *Ceramics International*. 2020. V. 46. № 8. P. 12449-12457.
66. Thompson D. P. Alternative grain-boundary phases for heat-treated Si_3N_4 and beta prime-SiAlON ceramics // *British Ceramic Proceedings*. №. 45 1990. V. 1.
67. Giachello A. Sintering and properties of silicon nitride containing Y_2O_3 and MgO // *American Ceramic Society Bulletin*, 1980. V. 59. I. 12. P. 1212-1215.
68. Arias A. Effect of CeO_2 , MgO and Y_2O_3 additions on the sinterability of a milled Si_3N_4 with 14.5 wt% SiO_2 // *Journal of Materials Science*. 1981. V. 16. №. 3. P. 787-799.
69. Wills R. R., Holmquist S., Wimmer J. M., Cunningham J. A. Phase relationships in the system Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 // *Journal of Materials Science*. – 1976. V. 11. №. 7. P. 1305-1309.
70. Ziegler G., Heinrich J., Wötting G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride // *J Mater Sci*, 1987. V. 22. P. 3041-3086.
71. Zhang Z., Duan X., Zhang Z., Guo W., Lin H., Cai D., Zhou Y. Effect of Re_2O_3 -MgO additives on the microstructure evolution and properties of β - Si_3N_4 ceramics // *Ceramics International*. 2021. V. 47. №. 15. P. 22073-22079.
72. Wang W., Yao D., Liang H., Xia Y., Zuo K., Yin J., Zeng Y. P. Effect of in-situ formed Y_2O_3 by metal hydride reduction reaction on thermal conductivity of β - Si_3N_4 ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. V. 40. №. 15. P. 5316-5323.
73. Guo G. F. et al. Direct measurement of residual stresses and their effects on the microstructure and mechanical properties of heat-treated Si_3N_4 ceramics II: With CeO_2 as a single additive // *Acta materialia*. 2007. V. 55. №. 9. P. 3245-3251.
74. Ewais E. M. M. et al. Investigation of the effect of ZrO_2 and $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ additions on the hot-pressing and properties of equimolecular mixtures of α - and β - Si_3N_4 // *Ceramics International*. 2010. V. 36. №. 4. P. 1327-1338.

75. Gu H., Chen H., Guo L. Effect of nano- Al_2O_3 and Y_2O_3 on the properties and microstructure of Si_3N_4 //Materials Science and Engineering: A. 2008. V. 491. №. 1-2. P. 177-181.
76. Söderlund E., Ekström T. Pressureless sintering of Y_2O_3 - CeO_2 -doped sialons //Journal of materials science. 1990. V. 25. P. 4815-4821.
77. Ekström T., Falk L. K. L., Shen Z. J. Duplex α , β -Sialon ceramics stabilized by dysprosium and samarium //Journal of the American Ceramic Society. 1997. V. 80. №. 2. P. 301-312.
78. Woodruff A. K., Hellmann J. Characterization of long SiAlON ceramic tubes for gun barrel applications. US Army Research Laboratory. 2006.
79. Jack K. H. Sialons and related nitrogen ceramics //Journal of materials science. 1976. V. 11. №. 6. P. 1135-1158.
80. Liddell K., Thompson D. P. The future for multicomponent SiAlON ceramics //Key Engineering Materials. 2003. V. 237. P. 1-10.
81. Jack K. H., Wilson W. I. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems //Nature physical science. 1972. V. 238. №. 80. P. 28-29.
82. Thompson D. P. The crystal chemistry of nitrogen ceramics //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications Ltd. 1989. V. 47. P. 21-42.
83. Lindqvist O., Sjöberg J., Hull S., Pompe R. Structural changes in O'-sialons, $\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{2-x}\text{O}_{1+x}$, $0.04 \leq x \leq 0.40$ //Acta Crystallographica Section B: Structural Science. 1991. V. 47. №. 5. P. 672-678.
84. Hampshire S., Park H. K., Thompson D. P., Jack K. H. α' -Sialon ceramics //Nature. 1978. V. 274. №. 5674. P. 880-882.
85. Shin I. H., Kim D. J. Growth of elongated grains in α -SiAlON ceramics //Materials Letters. 2001. V. 47. №. 6. P. 329-333.
86. Kim J., Rosenflanz A., Chen I. W. Microstructure control of in-situ-toughened α -SiAlON Ceramics //Journal of the American Ceramic Society. 2000. V. 83. №. 7. P. 1819-1821.

87. Grand G., Demit J., Ruste J., Torre J. P. Composition and stability of Y-Si-Al-O-N solid solutions based on α -Si₃N₄ structure // Journal of Materials Science. 1979. V. 14. №. 7. P. 1749-1751.
88. Pezzotti G., Wakasugi T., Nishida T., Ota R., Kleebe H. J., Ota K. I. Chemistry and inherent viscosity of glasses segregated at grain boundaries of silicon nitride and silicon carbide ceramics //Journal of non-crystalline solids. 2000. V. 271. №. 1-2. P. 79-87.
89. Thompson D. P. New grain-boundary phases for nitrogen ceramics // MRS Online Proceedings Library (OPL). 1992. V. 287. P. 79.
90. 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.
91. Пелецкий В. Э. Исследование теплопроводности нитрида кремния //Теплофизика высоких температур. 1993. Т. 31. №. 5. С. 727-730.
92. Ekström T. α SiAlON and α - β SiAlON Composites; Recent Research // Engineering Ceramics' 96: Higher Reliability through Processing. 1997. P. 147-167.
93. Mandal H., Thompson D. P., Ekström T. Reversible α - β sialon transformation in heat-treated sialon ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 1993. V. 12. №. 6. P. 421-429.
94. Mandal H., Thompson D. P., Sun W. Y., Ekstrom T. Mechanical property control of rare earth oxide densified alpha-beta sialon composites by alpha-beta sialon transformation // Ceramic Materials and Components for Engines. 5th Int. Symp. Shanghai. 1994. V. 29.
95. Mandal H., Thompson D. P., Ekstrom T. Optimisation of sialon ceramics by heat-treatment //Third ECers. Proc. 3rd European Ceramic Society Conf. 1993. V. 3. P. 385-390.
96. Mandal H., Thompson D. P. Mechanism of α - β SiAlON transformation //Fourth Euro-Ceramics. 1995. P. 273-280.

97. Mandal H., Thompson D. P. $\alpha \rightarrow \beta$ Sialon Transformation in Calcium-containing α -SiAlON Ceramics //Journal of the European Ceramic Society. 1999. V. 19. №. 5. P. 543-552.
98. Slasor S., Thompson D. P. Comments on" Two-dimensional solid solution formation of Y-containing α -Si₃N₄" //Journal of Materials Science Letters. 1987. V. 6. №. 3. P. 315-316.
99. Cheng Y. B., Thompson D. P. Pressureless sintering and phase relationship of samarium α -sialons //Journal of the European Ceramic Society. 1994. V. 14. №. 4. P. 343-349.
100. Hewett C. L., Cheng Y. B., Muddle B. C., Trigg M. B. Phase Relationships and Related Microstructural Observations in the Ca-Si-Al-O-N System // Journal of the American Ceramic Society. 1998. V. 81. №. 7. P. 1781-1788.
101. Wang P. L., Zhang C., Sun W. Y., Yan D. S. Characteristics of Ca- α -sialon—Phase formation, microstructure and mechanical properties // Journal of the European Ceramic Society. 1999. V. 19. №. 5. P. 553-560.
102. Hewett C. L., Cheng Y. B., Muddle B. C., Trigg M. B. Thermal stability of calcium α -sialon ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 1998. V. 18. №. 4. P. 417-427.
103. Huang J., Liu Y., Fang M., Huang Z., Li H., Zhang S., Huang S. Synthesis and characterization of single-crystalline phase Li- α -Sialon // Ceramics International. 2012. V. 38. №. 4. P. 3391-3395.
104. Van Rutten J. W. T., Hintzen H. T., Metselaar, R. Phase formation of Ca- α -sialon by reaction sintering //Journal of the European Ceramic Society. 1996. V. 16. №. 9. P. 995-999.
105. Zhang H., Du S., Cao Y., Lu L., Zhang, S. Investigation of preparation of Ca- α -Sialon powders via artificial neural networks analysis // Ceramics International. 2014. V. 40. №. 1. P. 2287-2293.
106. Wood C. A., Zhao H., Cheng Y. B. Microstructural development of calcium alpha-SiAlON ceramics with elongated grains //Journal of the American Ceramic Society. 1999. V. 82. №. 2. P. 421-428.

107. Xie Z. H., Hoffman M., Cheng Y. B. Microstructural tailoring and characterization of a calcium α -SiAlON composition //Journal of the American Ceramic Society. 2002. V. 85. №. 4. P. 812-818.
108. Cai Y. Synthesis and characterization of nitrogen-rich calcium α -sialon ceramics: дис. – Institutionen för fysikalisk kemi, oorganisk kemi och strukturkemi. 2009.
109. 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.
110. Mitomo M., Petzow G. Recent progress in silicon nitride and silicon carbide ceramics //MRS Bulletin. 1995. V. 20. №. 2. P. 19-22.
111. Rosenflanz A., Chen I. W. Kinetics of phase transformations in SiAlON ceramics: I. Effects of cation size, composition and temperature //Journal of the European Ceramic Society. 1999. V. 19. №. 13-14. P. 2325-2335.
112. Shen Z., Ekström T., Nygren M. Temperature stability of samarium-doped α -sialon ceramics //Journal of the European Ceramic Society. 1996. V. 16. №. 1. P. 43-53.
113. Carman A., Pereloma E., Cheng Y. B. Reversible $\alpha' \leftrightarrow \beta'$ transformation in preferentially oriented sialon ceramics //Journal of the European Ceramic Society. 2006. V. 26. №. 8. P. 1337-1349.
114. Camuşcu N., Thompson D. P., Mandal H. Effect of starting composition, type of rare earth sintering additive and amount of liquid phase on $\alpha \rightleftharpoons \beta$ sialon transformation //Journal of the European Ceramic Society. 1997. V. 17. №. 4. P. 599-613.
115. Lange F. F. The sophistication of ceramic science through silicon nitride studies //Journal of the Ceramic Society of Japan. 2006. V. 114. №. 1335. P. 873-879.
116. Hampshire S. Oxynitride glasses, their properties and crystallisation—a review //Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 316. №. 1. P. 64-73.

117. Hampshire S., Nestor E., Flynn R., Besson J. L., Rouxel T., Lemerrier H., Liddell K. Yttrium oxynitride glasses: properties and potential for crystallisation to glass-ceramics //Journal of the European Ceramic Society. 1994. V. 14. №. 3. P. 261-273.
118. Lemerrier H., Rouxel T., Fargeot D., Besson J. L., Piriou B. Yttrium SiAlON glasses: structure and mechanical properties—elasticity and viscosity //Journal of non-crystalline solids. 1996. V. 201. №. 1-2. P. 128-145.
119. Qu G., Hu X., Cui L., Lu A. Synthesis, crystallization behavior and microstructure of oxynitride glass–ceramics with different modifier elements //Ceramics International. 2014. V. 40. №. 3. P. 4213-4218.
120. Hampshire S., DREW R. A. L., Jack K. H. Oxynitride glasses //Physics and chemistry of glasses. 1985. V. 26. №. 5. P. 182-186.
121. Hanifi A. R., Genson A., Redington W., Pomeroy M. J., Hampshire S. Effects of nitrogen and fluorine on crystallisation of Ca–Si–Al–O–N–F glasses //Journal of the European Ceramic Society. 2012. V. 32. №. 4. P. 849-857.
122. Ahmed B. A., Hakeem A. S., Laoui T., Al Malki M., Ehsan M. A., Ali S. Low-temperature spark plasma sintering of calcium stabilized alpha sialon using nano-size aluminum nitride precursor //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2018. V. 71. P. 301-306.
123. Liu G., Chen K., Zhou H., Ning X., Pereira C., Ferreira J. M. F. Preparation of Ca α -SiAlON powders with rod-like crystals by combustion synthesis //Ceramics international. 2006. V. 32. №. 4. P. 411-416.
124. Choi H. J., Cho K. S., Lee J. G., Kim Y. W. R-Curve Behavior of Silicon Nitride–Titanium Nitride Composites //Journal of the American Ceramic Society. 1997. V. 80. №. 10. P. 2681-2684.
125. Gogotsi Y. G. Particulate silicon nitride-based composites //Journal of Materials Science. 1994. V. 29. P. 2541-2556.
126. Balakrishnan S., Burnell-Gray J. S., Datta P. K. Preliminary studies of TiN particulate-reinforced Si₃N₄ matrix composite (Syalon 501) following exposure in

oxidising and oxy-chloridising environments //Key Engineering Materials. 1995. V. 99. P. 279-290.

127. Wanbao H., Baolin Z., Hanrui Z., Wenlan L. Combustion synthesis of Si_3N_4 -TiN composite powders //Ceramics international. 2004. V. 30. №. 8. P. 2211-2214.

128. Zhou M., Zhong J., Zhao J., Rodrigo D., Cheng Y. B. Microstructures and properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 5. P. 1927-1933.

129. Guo Z., Blugan G., Kirchner R., Reece M., Graule T., Kuebler J. Microstructure and electrical properties of Si_3N_4 -TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 7. P. 1223-1229.

130. QiLiang H., Juan C., Wei P., Jian C., Jie L. In situ processing of TiN/ Si_3N_4 composites by Ti- Si_3N_4 solid state reaction // Mater. Lett. 1997. V. 31. № 3-6. P. 221-225

131. Kiyono H., Miyake Y., Nihei Y., Tumura T., Shimada S. Fabrication of Si_3N_4 -based composite containing needle-like TiN synthesized using NH_3 nitridation of TiO_2 nanofiber // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 7. P. 1413-1417.

132. Лысенков А. С., Ким К. А., Каргин Ю. Ф., Фролова М. Г., Титов Д. Д., Ивичева С. Н., Перевислов С. Н. Композиты Si_3N_4 -TiN, полученные горячим прессованием порошков нитрида кремния и титана // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 324-328.

133. Каргин Ю. Ф., Ивичева С. Н., Лысенков А. С., Овсянников Н. А., Шворнева Л. И., Солнцев К. А. Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, полученные из порошков Si_3N_4 , модифицированных TiO_2 //Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1017-1017.

134. Gao L., Li J., Kusunose T., Niihara K. Preparation and properties of TiN- Si_3N_4 composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 2. P. 381-386.

135. Gogotsi Y. G., Porz F. The oxidation of particulate-reinforced Si_3N_4 -TiN composites //Corrosion science. 1992. V. 33. №. 4. P. 627-640.

136. Yoshimura M., Komura O., Yamakawa A. Microstructure and tribological properties of nano-sized Si_3N_4 //Scripta materialia. 2001. T. 44. №. 8-9. P. 1517-1521.
137. Kawano S., Takahashi J., Shimada S. Highly electroconductive TiN/ Si_3N_4 composite ceramics fabricated by spark plasma sintering of Si_3N_4 particles with a nano-sized TiN coating //Journal of Materials Chemistry. 2002. V. 12. №. 2. P. 361-365.
138. Lee C. H., Lu H. H., Wang C. A., Nayak P. K., Huang J. L. Microstructure and mechanical properties of TiN/ Si_3N_4 nanocomposites by spark plasma sintering (SPS) //Journal of alloys and compounds. 2010. V. 508. №. 2. P. 540-545.
139. Kawano S., Tsukurimichi K., Takahashi J., Shimada S. Preparation of nano-sized TiN coated α - Si_3N_4 particles //Journal of materials chemistry. 2001. V. 11. №. 10. P. 2625-2628.
140. Groza J. R., Curtis J. D., Krämer M. Field-Assisted sintering of nanocrystalline titanium nitride //Journal of the american ceramic society. 2000. V. 83. №. 5. P. 1281-1283.
141. Kamijo E., Honda M., Higuchi M., Takeuchi H., Tanimura T. Processing of Electroconductive Ceramic Composites //Sumitomo Electr. Tech. Rev. 1985. V. 24. P. 183-92.
142. Ahmad N., Sueyoshi H. Properties of Si_3N_4 -TiN composites fabricated by spark plasma sintering by using a mixture of Si_3N_4 and Ti powders //Ceramics International. 2010. V. 36. №. 2. P. 491-496.
143. Bucciotti F., Mazzocchi M., Bellosi A. Perspectives of the Si_3N_4 -TiN ceramic composite as a biomaterial and manufacturing of complex-shaped implantable devices by electrical discharge machining (EDM) //Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics. 2010. V. 8. №. 1. P. 28-32.
144. DiBitonto D. D., Eubank P. T., Patel M. R., Barrufet M. A. Theoretical models of the electrical discharge machining process. I. A simple cathode erosion model //Journal of applied physics. 1989. P. 66. №. 9. P. 4095-4103.

145. Liu C. C. Microstructure and tool electrode erosion in EDMed of TiN/Si₃N₄ composites //Materials Science and Engineering: A. 2003. V. 363. №. 1-2. P. 221-227.
146. Практикум по технологии керамики // Н. Т. Андрианов, А. В. Беляков, А. С. Власов, И. Я. Гузман, Е. С. Лукин, М. А. Мальков, Ю. М. Мосин, Б. С. Скидан. - Под ред. И. Я. Гузмана. Учебное пособие. 2004. 195 с.
147. Roebuck B., Bennett E., Lay L. Palmqvist toughness for hard and brittle materials. National Physical Laboratory. 1998.
148. Ćorić D., Ćurković L., Majić Renjo M. Statistical analysis of Vickers indentation fracture toughness of Y-TZP ceramics //Transactions of FAMENA. – 2017. V. 41. №. 2. P. 1-16.
149. Jerebtsov D. A., Mikhailov G. G. Phase diagram of CaO–Al₂O₃ system //Ceram. Int. 2001. V. 27. №. 1. P. 25-28.
150. 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.
151. 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.
152. Jeevaratnam J., Glasser F. P., Glasser L. S. D. Anion Substitution and Structure of 12CaO· 7Al₂O₃ //Journal of the American Ceramic Society. 1964. P. 47. №. 2. P. 105-106.
153. Li Y. W., Wang P. L., Chen W. W., Cheng Y. B., Yan D. S. Phase formation and microstructural evolution of Ca α-sialon using different Si₃N₄ starting powders //Journal of the European Ceramic Society. 2000. V. 20. №. 11. P. 1803-1808.
154. Mitomo M., Takeuchi M., Ohmasa M. Preparation of α-sialon powders by carbothermal reduction and nitridation //Ceramics international. 1988. V. 14. №. 1. P. 43-48.
155. Suttor D., Fischman G. S. Densification and sintering kinetics in sintered silicon nitride //Journal of the American Ceramic Society. 1992. V. 75. №. 5. P. 1063-1067.

156. Sun W. Y., Walls P. A., Thompson D. P. Reaction sequences in the preparation of sialon ceramics //Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics. 1986. P. 105-117.
157. 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.
158. Christensen A. N., Fregerslev S. Preparation, composition, and solid state investigations of TiN, ZrN, NbN, and compounds from the pseudobinary systems NbN-NbC, NbN-TiC, and NbN-TiN. Acta Chem. Scand. 1977. V. 31A. P. 861-868
159. Самсонов В. Нитриды/ГВ Самсонов //Киев: Наукова думка. 1969. 352 с.
160. Гнесин Г. Г. Керамические инструментальные материалы //ГГ Гнесин, ИИ Осипова, ГД Ронталь. 1991. 388 с.
161. Ferreira T. S., Carvalho F. M. S., Guedes-Silva C. C. Oxidation behavior of Si₃N₄-TiN composites at 1400 °C //Materials Research. 2023. V. 26. P. e20230195.
162. 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.
163. Mitomo M., Sato Y. I., Ayuzawa N., Yashima I. Plasma Etching of α -Sialon Ceramics //J. Am. Ceram. Soc. 1991. V. 74. №. 4. P. 856-858.
164. 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.
165. 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.
166. 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.

167. 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.

Приложение А

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11)

2 734 682 ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C04B 35/593 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C04B 35/593 (2020.08); C04B 35/645 (2020.08); C04B 2235/3873 (2020.08); C04B 2235/96 (2020.08)

(21)(22) Заявка: 2019136187, 12.11.2019
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.11.2019
Дата регистрации:
21.10.2020

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 12.11.2019

(45) Опубликовано: 21.10.2020 Бюл. № 30

Адрес для переписки:
119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):
Ким Константин Александрович (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Лысенков Антон Сергеевич (RU),
Титов Дмитрий Дмитриевич (RU),
Фролова Марианна Геннадьевна (RU),
Ивичева Светлана Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: КАРГИН Ю.Ф. и др.
"Микроструктура и свойства керамики из
нитрида кремния с добавками алюминатов
кальция", "Неорганические материалы", 2010,
т.46, N7, с.892-896. RU 2458023 C1, 10.08.2012.
RU 2697987 C1, 21.08.2019. SU 1261559 A3,
30.09.1986. KR 100350365 B1, 28.08.2002. US 2002/
0022567 A1, 21.02.2002. JP 62056377 A, 12.03.1987.

(54) Способ изготовления керамики из нитрида кремния с легкоплавкой спекающей добавкой алюмината кальция

(57) Реферат:
Изобретение относится к порошковой металлургии и может быть использовано для изготовления керамических конструкционных деталей, например, при изготовлении подшипников скольжения или режущего инструмента. Заявляемый способ изготовления керамического материала на основе нитрида кремния заключается в подготовке шихты путем перемешивания α -нитрида кремния с легкоплавкой добавкой алюмината кальция, добавлении в шихту органического пластификатора и предварительном формовании заготовок для горячего прессования. Горячее

прессование осуществляют при температурах 1450-1650°C, давлении прессования 30 МПа, выдержке в течение 60 мин. Использование спекающей добавки алюмината кальция эвтектического состава обеспечивает более раннее её плавление, взаимодействие ее с нитридом кремния и кристаллизацию межзеренной фазы Са-сиалона. Температура обжига при использовании предложенной добавки составляет 1450-1650°C, что на 100-400°C ниже, чем у аналогов, при этом сохраняются основные механические и высокотемпературные свойства. 1 ил., 1 табл., 3 пр.

Стр.: 1

RU 2 734 682 C 1

RU 2 734 682 C 1

Приложение Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11)

2 784 667⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C04B 35/00 (2006.01)
C04B 35/593 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C04B 35/00 (2022.08); C04B 35/593 (2022.08); C04B 35/645 (2022.08); C04B 35/65 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022124454, 15.09.2022
(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.09.2022
Дата регистрации:
29.11.2022
Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 15.09.2022
(45) Опубликовано: 29.11.2022 Бюл. № 34
Адрес для переписки:
119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А. Байкова Российской
академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):
Ким Константин Александрович (RU),
Лысенков Антон Сергеевич (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Фролова Марианна Геннадьевна (RU),
Федоров Сергей Васильевич (RU),
Иванников Александр Юрьевич (RU),
Ивичева Светлана Николаевна (RU)
(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)
(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2697987 C1, 21.08.2019.
BUCCIOTTI, FRANCESCO, MAURO
MAZZOCCHI, AND ALIDA BELLOSI.
"PERSPECTIVES OF THE Si3N4-TiN
CERAMIC COMPOSITE AS A BIOMATERIAL
AND MANUFACTURING OF COMPLEX-
SHAPED IMPLANTABLE DEVICES BY
ELECTRICAL DISCHARGE MACHINING
(EDM)." JOURNAL OF APPLIED
BIOMATERIALS AND BIOMECHANICS 8.1
(2010): 28-32. VIVEKANANTHAN, M., ET AL.
"А (см. прод.)

(54) Способ получения керамического композита на основе нитрид кремния-нитрид титана

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения керамического композита на основе нитрида кремния (Si₃N₄), содержащий нитрид титана (TiN), который может быть использован в производстве бронематериалов и изоляционных материалов. На первой стадии процесса смешивают нитрид кремния, нитрид титана и металлический титан в планетарной мельнице в присутствии изопропанола. Далее смесь высушивают при 90

°С и прессуют при давлении 100 МПа. Затем обжигают при 1600 °С в атмосфере азота в течение 1 часа. Металлический титан имеет размер зерна 1-10 мкм. Для спекания используют спекающую добавку CaO-Al₂O₃ с температурой эвтектики равной 1360 °С. Данный способ приводит к получению композита Si₃N₄-TiN с высокими значениями твердости и электропроводности. 2 ил., 1 табл., 4 пр.

Стр.: 1

R U 2 7 8 4 6 6 7 C 1

R U 2 7 8 4 6 6 7 C 1

Приложение В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11)

2 697 987⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
C04B 35/593 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
C04B 35/65 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C04B 35/593 (2019.05); C04B 35/58014 (2019.05); C04B 35/62615 (2019.05); C04B 35/6455 (2019.05);
C04B 35/65 (2019.05); C04B 2235/3873 (2019.05); C04B 2235/404 (2019.05)

(21)(22) Заявка: 2018138560, 01.11.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.11.2018

Дата регистрации:
21.08.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.11.2018

(45) Опубликовано: 21.08.2019 Бюл. № 24

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Титов Дмитрий Дмитриевич (RU),
Лысенков Антон Сергеевич (RU),
Фролова Марианна Геннадьевна (RU),
Каргин Юрий Федорович (RU),
Ким Константин Александрович (RU),
Ивичева Светлана Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)
(RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2544942 C1, 20.03.2015. RU
2382690 C1, 27.02.2010. RU 2540674 C2,
10.02.2015. EP 589411 A2, 30.03.1994. US 4521525
A, 04.06.1985. JP 57111281 A, 10.07.1982. US
9533918 B2, 03.01.2017.

(54) Способ изготовления керамики на основе композита нитрид кремния - нитрид титана

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения керамического композита из нитрида кремния, упрочненного нитридом титана, обладающего совокупностью физико-механических свойств, таких как высокая прочность и твердость, низкий коэффициент термического расширения, износостойкость и электрическая проводимость. Данный вид керамики предназначен для работы в кислых и агрессивных средах, в условиях высоких температур и длительного механического воздействия. Предложенный способ включает смешение порошка нитрида кремния со спекающей добавкой и металлическим титаном, полученным плазмохимическим методом, помол

в среде изопропанола в планетарной мельнице, сушку, добавление 3 мас.% водного 10%-ного раствора поливинилпирролидона, холодное одноосное прессование заготовок. Последующее спекание и азотирование заготовок проводят в одну стадию методом горячего прессования в графитовой пресс-форме при температуре 1650°C с максимальным удельным давлением 30 МПа в течение 60 мин в атмосфере азота. Способ позволяет получать в одну стадию плотноспеченные керамические материалы, обладающие прочностью до 565 МПа, с плотностью выше 3,14 г/см³ и проводящие электрический ток. 1 ил., 1 табл., 2 пр.

RU 2 697 987 C1

RU 2 697 987 C1