

*The developments of carbide and nitride ceramics of high solidity are presented. It is shown that development of nanotechnology led to creation of nanostructural ceramics, the composition of which is controlled on cluster level.*

О. В. РОМАН, А. В. КОВАЛЕВСКАЯ, БНТУ,  
И. В. ФОМИХИНА, НИИ порошковой металлургии,  
С. В. ГРИГОРЬЕВ, БНТУ

УДК 661.55

## РАЗРАБОТКА КАРБИДНОЙ И НИТРИДНОЙ КЕРАМИКИ ПОВЫШЕННОЙ ПРОЧНОСТИ

Из неоксидной керамики особое место занимают карбидная и нитридная керамика, а также композиции на их основе, что связано с высоким уровнем физико-механических свойств, достигаемых в материалах этого класса. Керамика находит применение для деталей, работающих в условиях агрессивных сред при наличии коррозионных и эрозионных эффектов, используется для изготовления режущего и абразивного инструмента для обработки труднообрабатываемых материалов. Нитрид алюминия нашел широкое применение в микроэлектронике и электротехнике при создании теплоотводящих диэлектрических подложек для нагруженных интегральных схем, в электротехнике при создании гибких нагревательных элементов. Разработка гибких диэлектриков нашла применение на 14 предприятиях Беларуси и стран СНГ. Перспективно использование карбидной и нитридной керамики в качестве конструкционных материалов, работающих в условиях трения, высоких температур и давлений. Это вызывает повышенный интерес ученых, поскольку материал обладает низкими технологическими свойствами и его применение требует специальных наукоемких технологий.

Теоретические и экспериментальные исследования в этой области проводятся в ведущих странах Европы, США, Японии. Большое значение этому направлению придавалось в странах СНГ (России, Украине, Беларуси). Одним из ведущих центров по данной проблеме является Институт проблем материаловедения НАН Украины.

Фундаментальные исследования в области синтеза и формирования материалов на основе неоксидной керамики с разработкой принципов управления структурой и свойствами керамики выполнены в Институте проблем материаловедения НАН Украины под руководством акад. И.Н. Францевича, чл.-кор. НАН Украины Г.В. Самсонова, Г.Г. Гнесина и др. [1–5].

Обобщенные результаты исследований украинских ученых представлены в работе [5]. Отмечается, что создание неоксидной керамики повышенной прочности, имеющей преимущественно ковалентный тип связи с низкой подвижностью дефектов и отсутствием диффузионно-вязкого течения в процессе твердофазного спекания, возможно при соблюдении особых требований к исходным порошкам по фазовому составу, дисперсности, морфологии частиц, наличию добавок и примесей. Для управления структурообразованием при спекании разработаны методы, в основу которых положены процессы, направленные на создание и релаксацию дефектов, а также химических реакций с образованием вторичной фазы [2]. Повышение активности порошков достигается механическим и механохимическим активированием, синтезом порошков в метастабильных условиях, спеканием с участием газовой и жидкой фаз, спеканием под давлением, реакционным спеканием с участием газовой и жидкой фаз [5]. Важную роль в активации процесса спекания играют специальные добавки. Эффективными активаторами являются  $MgO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ . В нитридах алюминия и кремния в результате растворения чужеродных атомов в кристаллической решетке получают алоновую и сиалоновую керамику.

При низком коэффициенте диффузии массоперенос и диффузия активизируются в поверхностных слоях частицы [6]. Спекание субмикронных порошков SiC идет с добавками бора и алюминия, растворяющимися в решетке SiC. Активизирующее влияние бора и углерода связано с образованием диффузионного слоя на поверхности частиц, их объединением и укрупнением, что приводит к увеличению площади межчастичных контактов и усадке. Активация спекания под давлением позволяет формировать ультрадисперсные порошки  $Si_3N_4$  и SiC, полученные СВС-технологией. Горячее прессование активирует диффузионно-вязкое течение.

В процессе жидкофазного реакционного спекания SiC в качестве движущей силы спекания выступает уменьшение термодинамического потенциала системы, вызванное синтезом новой фазы. Прямой синтез из элементарных кремния и углерода возможен при температурах более низких, чем температура твердофазного спекания SiC. Такой метод позволяет получать беспористую самосвязанную керамику. Опираясь на комплексные исследования, выполненные украинскими учеными, Г.Г. Гнесиным [5] составлена таблица, в которой приведены методы активации процесса спекания и процессы, определяющие уплотнение при спекании. Таблица заслуживает внимания и приводится в данной работе в расширенном варианте, где учтены результаты исследований белорусских ученых в области взрывной обработки керамики и создания керамических композиций [7–11].

Выделена в дополнительную группу активация процессов спекания керамических порошков за счет обработки их взрывом, что связано с процессами создания при прохождении ударной волны повышенной дефектности кристаллического строения, термической стабильности дефектов. Это обеспечивает наряду с поверхностной и зернограничной диффузией протекание объемной диффузии и диффузионно-вязкого течения [7, 8].

Активированные взрывом керамические порошки позволяют отказаться от активирующих, чаще всего, оксидных добавок, которые ограничивают рабочую температуру получаемых керамических изделий температурой плавления оксидных соединений. Активация порошка взрывом позволяет снизить температуру твердофазного спекания керамики на 150–200 °С.

#### Методы активирования процесса спекания керамических материалов [5]

Методы активирования	Процессы, определяющие уплотнение при спекании	Пример реализации метода	Получаемый эффект
Механическое и механо-химическое активирование порошков	Поверхностная и зерно-граничная диффузия, диффузионно-вязкое течение, релаксация дефектов, усадка	Твердофазное спекание механоактивированных и ультрадисперсных порошков	Достижение относительной плотности 80–85%, получение мелкозернистых материалов
Взрывное активирование порошков *	Поверхностная и объемная диффузия, диффузионно-вязкое течение, фазовые превращения и образование фаз высокого давления, повышенная плотность термостабильных дефектов	Твердофазное спекание под давлением активированных взрывом порошков	Получение высокоплотной керамики при отсутствии оксидных активирующих добавок, с присутствием фаз высокого давления, снижение температуры спекания
Синтез порошков в метастабильных условиях (плазменный, СВЧ синтез, химический, СВЧ синтез, лазерный, взрывной и др.)	Распад пересыщенных твердых растворов, дисперсионное упрочнение, рекристаллизация, диффузионно-вязкое течение	Спекание при высоких давлениях СВЧ-порошков SiC с растворенным сверхстехиомическим углеродом	Достижение 100%-ной плотности и повышение твердости до 39 ГПа за счет дисперсионного упрочнения
Синтез композиционных порошков в метастабильных условиях СВЧ технологии *	Дисперсное упрочнение, перераспределение частиц волокнистого строения, диффузионно-вязкое течение	Твердофазное спекание под давлением смеси порошков карбидной и нитридной керамики	Получение высокоплотной композиционной керамики с повышенной вязкостью разрушения
Спекание с участием газовой фазы	Диффузия в газовой фазе, сублимация, диссоциация и конденсация спекаемых веществ	Спекание в безокислительной газовой среде при температурах, обеспечивающих частичное диссоциативное испарение тугоплавких соединений	Достижение относительной плотности 80–85%, получение однофазных материалов
Жидкофазное спекание	Диффузия в жидкой фазе, перекристаллизация через раствор-расплав, усадка	Спекание неметаллических нитридов с оксидными активаторами, образующими оксинитридные расплавы	Снижение температуры спекания, получение материалов с пористостью, приближающейся к нулю
Жидкофазное динамическое спекание *	Консолидация частиц, перекристаллизация через раствор-расплав или диссоциацию-конденсацию, фазовые превращения и образование фаз высокого давления, диффузия в жидкой фазе	Взрывное прессование гранул нитридов с активирующими оксидными добавками с последующим термобарическим спеканием	Получение высокоплотной керамики на основе нитрида алюминия или кремния, композиции нитрида кремния-карбид кремния
Спекание под давлением (горячее прессование)	Диффузионно-вязкое течение, пластическая деформация, уплотнение при участии жидкой фазы	Получение керамики на основе неметаллических тугоплавких соединений с наивысшими значениями физико-механических свойств	Получение беспористых материалов

Продолжение таблицы

Методы активирования	Процессы, определяющие уплотнение при спекании	Пример реализации метода	Получаемый эффект
Реакционное спекание в твердой фазе *	Химическое взаимодействие в твердой фазе в тонких покрытиях из смеси атомов кремния и углерода, реакционная диффузия	Наноструктурная технология соединения частиц за счет образования SiC в твердой фазе	Получение высокоплотного материала с формированием SiC по границам зерен
Реакционное спекание с участием твердой и жидкой фаз *	Капиллярная пропитка с химическим взаимодействием в твердой фазе в покрытиях и последующее гетерогенное взаимодействие с образованием вторичной фазы, реакционная диффузия, образование твердого раствора с формированием вторичной фазы	Создание композиционного материала алмаз-SiC с предварительным покрытием частиц и последующей пропиткой жидким кремнием	Получение высокоплотного композиционного материала алмаз-SiC
Реакционное спекание с участием жидкой фазы	Капиллярная пропитка, гетерогенное взаимодействие с образованием вторичных фаз, реактивная диффузия	Образование гетерофазного материала в системе SiC-Si в результате капиллярной пропитки кремнием углеродсодержащих пористых заготовок	Получение беспористой керамики на основе SiC
Реакционное спекание с участием газовой фазы	Гетерогенное взаимодействие с образованием вторичных фаз, топохимические реакции, реактивная диффузия	Спекание кремнийсодержащих заготовок в среде азота	Получение однофазной пористой керамики на основе Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

Добавлено авторами.

Исследования взрывной активации порошков SiC марки FCP фирмы «Stark» и композиционных порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC, полученных по СВС-Ag-технологии [8], показали, что взрывная обработка сопровождается консолидацией частиц с образованием блоков размерами 10–20 мкм, которые несут следы пластической деформации, одновременно наблюдается дробление частиц за счет прохождения ударных волн. Размер частиц составляет 0,7–0,01 мкм. Синтезированный одновременно с α-SiC нитрид кремния по СВС-Ag-технологии имеет частицы α- и β-модификации. Низкотемпературная модификация α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в виде частиц неправильной формы размерами 0,1–0,2 мкм оказалась термостабильной вплоть до температуры спекания керамики 1650–1850 °С, что превышает температуру α→β-превращения Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1450 °С). Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> синтезируется в виде частиц шести- и восьмигранной формы размерами 0,02–0,2 мкм, а также в виде α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> волокнистого строения с соотношением d/l 0,1/2,8 мкм. После взрывной обработки дискретные волокна частично разрушаются.

Использование тонкой структуры керамических материалов, изготавливаемых из активированных взрывом порошков нитрида и карбида кремния

горячим прессованием, показало, что в Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC с соотношением компонентов 80/20 и 50/50% формируется гетерогенное строение с различным уровнем свойств. Так, при соотношении компонентов 80/20% образуется волокнистая структура нитридной матрицы (α- и β-модификации) с упрочняющими частицами α-SiC сферической формы. Волокна несут следы пластической деформации в виде полос сдвига, рельефных складок, двойников. Частицы α-SiC располагаются по границам зерен Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (рис. 1).

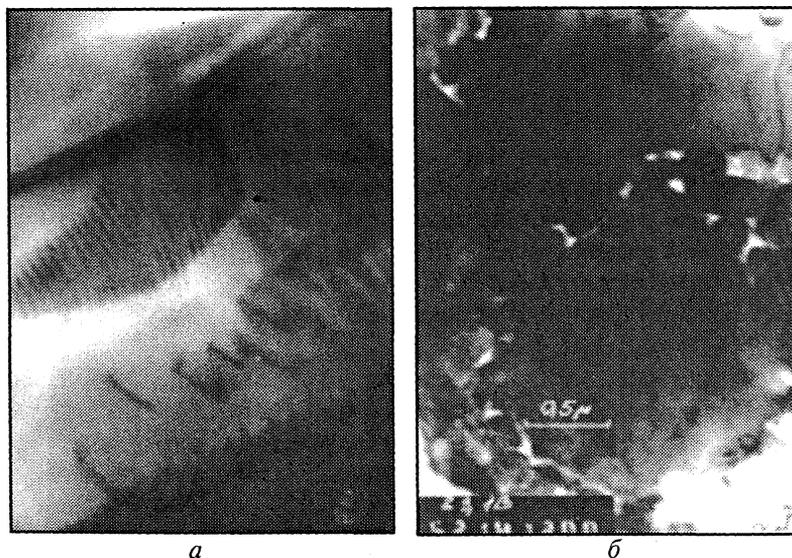


Рис. 1. Тонкая структура композиции Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC: а – дислокации; б – рекристаллизованные зерна. х 60 000

Для композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  (50/50%) характерно наличие в структуре матрицы двойников и полос скольжения, присутствуют следы дислокаций как у границ, так и внутри зерна (рис. 2).

Формирование структуры и тонкой структуры керамики обуславливает механические свойства и поведение керамики при разрушении. Управление структурой и свойствами керамики возможно за счет варьирования технологии. Это дает возможность конструировать не только изделия, но и материал на макро- и микроуровне. Конструирование керамики осуществляется на всех этапах изготовления. На первом этапе — синтезе основным условием получения качественного порошка является формирование частиц с высокой удельной поверхностью при размере частиц менее 0,1 мкм. Свойства материала зависят от чистоты, наличия примесей, строения частиц на микроуровне. Поэтому вакуумная технология лазерного или плазменного синтеза — один из наиболее перспективных методов получения качественных керамических порошков с уникальными физико-механическими свойствами.

Перспективным методом получения керамики с повышенными свойствами является раздельный синтез ее путем создания аморфной структуры металла с последующим переводом в вакууме в тугоплавкое соединение и его перекристаллизация. При этом этапы синтеза можно проводить на оптимальных режимах.

Повышение свойств возможно путем изготовления смеси порошков, сочетающих порошки с высокими технологическими и механическими свойствами. Изготовление композиционных порошков возможно с использованием СВС-технологии, при которой в процессе синтеза галоидных и азидных солей получают карбидные и нитридные частицы, например  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$  с заданным соотношением компонентов [8].

Свойствами керамики можно управлять, изменяя морфологию частиц. Для этого в процессе синтеза формируют частицы вытянутой формы типа усов и нитей, дисперсные высокопрочные частицы и частицы с повышенными технологическими свойствами в качестве матрицы. Вязкость разрушения керамики можно повысить путем создания волокнистых КМ за счет упрочнения волокнами графита. Первый из методов предусматривает разработку таких условий синтеза, при которых форма частиц может изменяться от изометрической и неправильной до вытянутых кристаллов. Второй путь — введение в керамическую матрицу графитовых волокон осуществить технологически достаточно трудно, к тому же следует отметить анизотропию свойств материала.

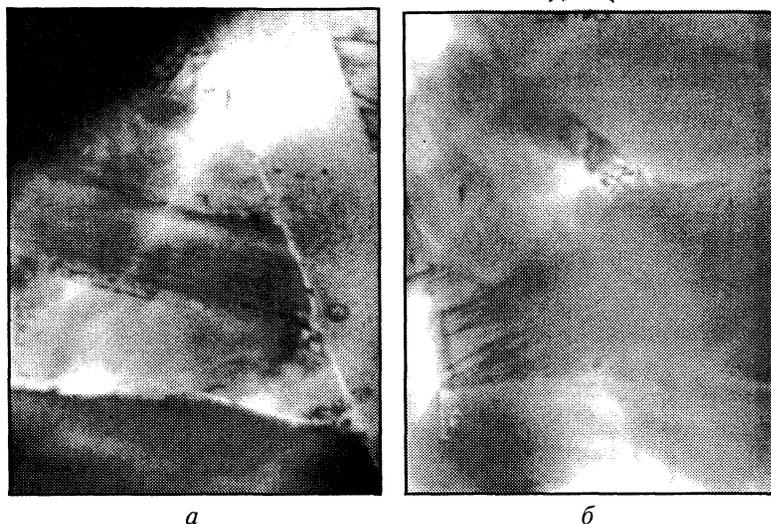


Рис. 2. Тонкая структура композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ : а — соотношение компонентов 80/20%; б — соотношение компонентов 50/50%.  $\times 60\,000$

Керамика повышенной прочности может создаваться за счет дефектности кристаллической решетки, обеспечивающей ее активацию и снижение температуры спекания, что позволяет получить структуру мелкодисперсного строения материала. Перспективно использовать повышение плотности дислокаций за счет квазипластической деформации при ударно-волновой обработке, что обеспечит активацию процесса спекания, снижает температуру спекания и повышает прочность керамики.

Микроструктура композиционной керамики повышенной прочности на основе порошков нитрида и карбида кремния, обработанных взрывом с последующим горячим прессованием, представлена на рис. 1.

Конструирование материала на этапе формирования и спекания играет определенную роль в получении окончательных свойств материала. Высокоплотная керамика изготавливается горячим прессованием, инжекционным формованием и термобарическим спеканием и взрывным прессованием. Высокие свойства материала могут быть получены при создании условий, обеспечивающих снижение температуры и времени ее воздействия, т.е. возможность избежать роста зерна и снижение свойств материала за счет собирательной рекристаллизации. Кроме того, карбидная и нитридная керамика для облегчения процесса спекания требует введения добавок, формирующих в процессе спекания жидкую фазу и при кристаллизации стеклофазу либо твердый раствор компонентов, облегчающий процессы диффузии. При этом наличие более легкоплавких добавок определяет рабочую температуру материала. Снижение содержания добавок или вообще создание условий спекания керамики без добавок позволит повысить прочностные характеристики материала. Возможность формирования в структуре керамики сложных оксидных соединений типа гранат

позволяет повысить рабочую температуру материала даже с использованием процесса жидкофазного спекания. Микроструктура керамики, полученная взрывным прессованием нитрида алюминия с добавками оксида иттрия, показана на рис. 3.

Использование взрывной активации порошка создает повышенную дефектность кристаллической решетки, а также получение более плотной упаковки атомов за счет бездиффузионных фазовых превращений. Динамическое жидкофазное спекание при ударно-волновой обработке или термомеханической обработке в аппаратах высокого давления позволяет получить высокоплотную керамику с высокими показателями. Микроструктура высокоплотной керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ , полученной взрывным прессованием и термобарическим спеканием, приведена на рис. 4.

Перспективным направлением повышения прочности керамики является термобарическое спекание, которое осуществляется в аппаратах высокого давления. Разработка методики получения высокоплотной керамики в аппаратах высокого давления осуществлялась совместно с Институтом физики твердого тела НАН Беларуси под руководством профессора В.Б. Шепило.

Активация порошков в метастабильных условиях при плазмохимическом, лазерном и взрывном синтезе связана с процессами формирования ультрадисперсных частиц с активной поверхностью без или с минимальным количеством примесей.

Наиболее перспективным, позволяющим получить чистое исходное сырье, является лазерный синтез, при котором за счет использования принципа раздельного синтеза получают оптимальные условия испарения материала, его транспортировки и конденсации. Лазерным синтезом можно получить ультрадисперсные порошки как нитридной, так и карбидной керамики.

В специальную группу активации процессов спекания керамики можно выделить динамическое спекание с участием как жидкой, так и твердой фазы при взрывном прессовании керамики с нагревом. При этом из процессов, определяющих уплотнение при спекании, следует выделить процесс консолидации порошков, образование фаз высокого давления, фазовые превращения, перекристаллизацию через газовую фазу – расплав [9].

Предлагается отдельной группой представлять метод активации при реакционном спекании с участием твердой фазы или твердой и жидкой

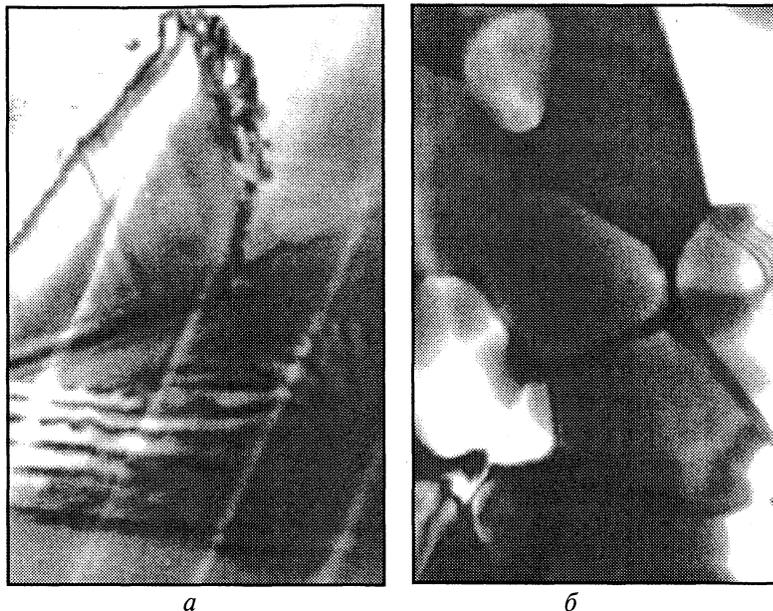


Рис. 3. Тонкая структура  $\text{AlN}+8 \text{ мас. \% } \text{Y}_2\text{O}_3$ : а – дислокации; б – рекристаллизация зерен.  $\times 60\,000$

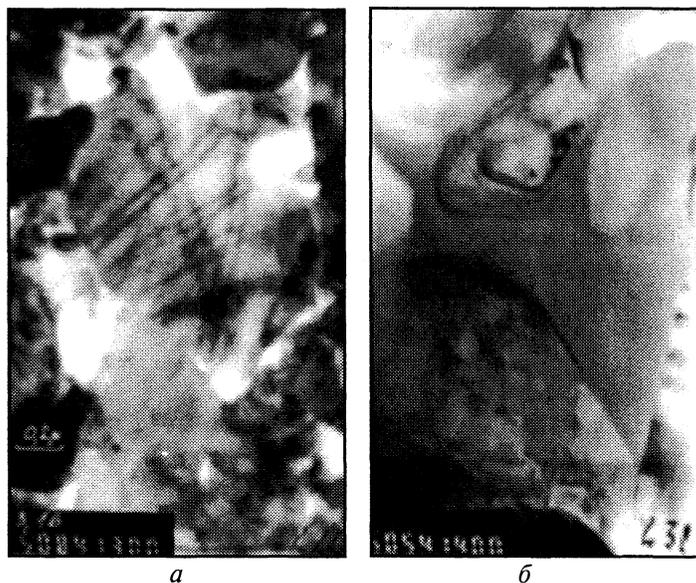


Рис. 4. Тонкая структура композита  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ , полученного термобарическим спеканием: а – взрывная активация; б – с технологическими добавками

фаз. К ним относятся не только спекание самосвязанного  $\text{SiC}$ , но и твердофазное спекание в наноструктурных покрытиях при формировании композиции алмаз–карбид кремния, в которой на поверхности кристаллов алмаза создается слой из смеси атомов кремния и углерода с формированием вторичного  $\text{SiC}$  из твердой фазы с последующим жидкофазным спеканием за счет пропитки жидким кремнием [10].

Известные технологии получения сверхтвердых материалов алмаз–карбид кремния основаны на жидкофазном спекании карбида кремния, полученном при пропитке пористой заготовки из кристаллов алмаза жидким кремнием. Сформированный КМ обладает значительной вязкостью

разрушения  $k_{1c} = 6,5-7,2$  МПа/м<sup>0,5</sup> [11]. Однако в процессе нагрева происходит частичная графитация поверхности алмаза. Для защиты алмаза от графитации предложено наносить на поверхность алмаза тонкопластичное покрытие из кремния и углерода, реакционный синтез которого идет, как у самосвязанного карбида кремния, при низких температурах в твердой фазе.

Развитие нанотехнологии привело к созданию наноструктурной керамики, управление строением которой осуществляется на кластерном уровне. Эти технологии могут найти применение при создании сверхтвердых материалов на основе алмаза и карбида кремния. Одним из инструментов формирования таких материалов является взрывная технология активации исходных порошков.

### Литература

1. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969.
2. Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Зубкова С.М. и др. Карбид кремния, свойства и область применения. Киев: Наукова думка, 1975.
3. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техніка, 1987.
4. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967.
5. Гнесин Г.Г. Исследования и разработка неоксидных керамических материалов в Украине // Новые материалы и технологии. Киев: Наукова думка, 1998. С. 519–528.
6. Гнесин Г.Г., Осипова И.И., Сартинская Л.Л. и др. Свойства материалов на основе ультрадисперсных порошков нитридов // Порошковая металлургия. 1990. №7. С. 23–24.
7. А.с. 1593012: СССР: Способ измельчения керамического порошка взрывом / В.Н. Ковалевский и др. 1990.
8. Ковалевская А.В., Керженцева Л.Ф., Ковалевский В.Н. Технология получения и свойства керамических композиционных материалов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC // Материалы, технологии, инструмент. 1996. №2. С. 38–39.
9. Ковалевский В.Н., Ковалевская А.В., Парфененко И.А. Спекание порошков SiC в аппаратах высокого давления // 54-я науч.-техн. конф. БГПА. Мн., 2000. Ч. 2. С. 160.
10. Ковалевский В.Н., Гордеев С.К., Корчагина С.Б. и др. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. №5. С. 8–14.
11. Шипило В.Б., Ковалевский В.Н., Шипило В.Н. Физико-механические свойства керамики на основе нитрида алюминия, обработанной различными методами // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2001. №3. С. 106–110.