

УДК 536.2:669.782

**О. Н. Кайдаш\***, **И. П. Фесенко** (г. Киев)

**Я. А. Крыль** (г. Ивано-Франковск)

\*ivv@ism.kiev.ua

**Теплопроводность, физико-механические свойства и их взаимосвязь со структурой свободноспеченных композитов, полученных из нанодисперсной системы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{(-ZrO}_2\text{)}$**

*Исследованы микроструктура и свойства высокоплотных материалов, полученных свободным спеканием нанодисперсных порошков композиционного состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{(-ZrO}_2\text{)}$ . Показано, что эти самоармированные материалы с низким содержанием стеклофазы имеют предел прочности при изгибе  $R_{bm} = 720\text{--}850$  МПа, твердость по Виккерсу – 15,3–15,7 ГПа, трещиностойкость – 6,0–6,1 МПа·м<sup>1/2</sup>, теплопроводность – 15–25 Вт/(м·К). Обсуждены факторы, влияющие на уровень физико-механических свойств и теплопроводность нитридокремниевых материалов.*

**Ключевые слова:** нитрид кремния,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , нанодисперсный порошок, свободное спекание, предел прочности при изгибе, твердость по Виккерсу, трещиностойкость, теплопроводность.

### ВСТУПЛЕНИЕ

Большинство тугоплавких материалов являются хрупкими, поэтому для хорошего сопротивления тепловым ударам они должны обладать высокими теплопроводностью, прочностью и малыми значениями коэффициента термического линейного расширения. Нитрид кремния является одним из немногих бескислородных тугоплавких соединений, которое благодаря своим уникальным физико-химическим характеристикам нашло широкое практическое применение в различных отраслях промышленности [1–3]. Как жаропрочный конструкционный материал он используется в деталях двигателей и турбин; из нитрида кремния изготавливают режущие пластины, коррозионно-стойкие защитные чехлы для термодар, высокотемпературные фильтры для агрессивных жидкостей и т. д.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при повышенных температурах обеспечивает малую деградацию прочности и трещиностойкости при высоком сопротивлении ползучести. Теплопроводность нитрида кремния в сочетании с хорошими механическими характеристиками делает его также пригодным для использования в подложках высокоэнергетических устройств, например, в промышленных роботах, гибридных двигателях и современных электропоездах.

Как известно, в твердых телах имеют место два основных механизма теплопроводности: свободными электронами (электронная теплопроводность) и атомными колебаниями (фононная или решеточная теплопроводность). Фононная теплопроводность характерна для диэлектриков (алмаз, кубический нитрид бора, нитрид кремния, нитрид алюминия), а электронная преобладает

© О. Н. КАЙДАШ, И. П. ФЕСЕНКО, Я. А. КРЫЛЬ, 2014

в металлах. Явления переноса теплоты в полупроводниках (карбид кремния) сложнее, чем в диэлектриках и металлах. Здесь существенны оба названных вклада в механизм теплопроводности.

Основные правила для описания неметаллических кристаллов с теплопроводностью выше 100 Вт/(м·К) сформулировал G. Slack [4]:

- низкая атомная масса;
- сильные межатомные связи;
- простая кристаллическая решетка, т. е. малое количество атомов в элементарной ячейке (например, равное единице для кубической решетки);
- низкая ангармоничность;
- высокая температура Дебая.

G. Slack также оценил высокую собственную теплопроводность при комнатной температуре ряда веществ, Вт/(м·К): алмаза – 2000, cBN – 1300, SiC – 490, AlN – 320, Si – 156 [4].

В реальных структурах теплопроводность (способность материала к беспрепятственному прохождению фононов) в основном снижается при рассеянии их на точечных дефектах кристаллической решетки (вакансиях, межузельных или примесных атомах), линейных дефектах (дислокациях), поверхностных дефектах (границах зерен, прослойках политипов, двойниках), объемных дефектах (порах, примесных фазах, включениях). Монокристаллы лучше проводят тепло, чем поликристаллы, так как границы зерен и дефекты кристаллической структуры рассеивают фононы. Чем совершеннее кристаллы, тем выше их теплопроводность. В кристаллической решетке передача теплоты по сравнению с аморфным состоянием облегчена. Чем больше примесей, мельче зерна и больше искажена кристаллическая решетка, тем теплопроводность ниже. Легирование вносит искажение в кристаллические решетки твердых растворов и также снижает теплопроводность. Коэффициент теплопроводности не подчиняется закону аддитивности, поэтому теплопроводность смеси не может быть рассчитана путем суммирования коэффициентов теплопроводности отдельных компонентов. Для сплава или смеси при отсутствии табличных данных коэффициент теплопроводности достоверно может быть определен только опытным путем.

Впервые на нитрид кремния как на материал с высокой теплопроводностью при комнатной температуре обратили внимание авторы [5]. Теплопроводность кристалла  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> по теоретической оценке превышает 200 Вт/(м·К) и приближается к теплопроводности SiC и AlN. Очевидно, что в гексагональной анизотропной решетке  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в зависимости от кристаллографического направления теплопроводность будет различной (анизотропной). Для монокристалла  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> вдоль оси *c* теплопроводность оценена как 450 Вт/(м·К), а вдоль оси *a* – как 170 Вт/(м·К) [6]. Экспериментальные результаты для реальных структур ниже: вдоль оси *c* – 155 Вт/(м·К), вдоль оси *a* – 52 Вт/(м·К) по данным [7] или, соответственно, 180 и 69 Вт/(м·К) по [8].

Производимые поликристаллические Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-материалы в действительности имели значения теплопроводности от 20 до 70 Вт/(м·К) и были получены реакционным связыванием нитрида кремния [9], свободным спеканием [10], горячим прессованием [11], горячим изостатическим прессованием [11–13], спеканием под высоким давлением [14]. Фактором, снижающим теплопроводность нитридокремниевых материалов, является присутствие в структуре оксидов с низкой (~ 1 Вт/(м·К)) теплопроводностью, остающихся после спекания в виде стеклофазы в междоузлиях и на межзеренных границах [15]. Среди дефектов решетки в  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, вызывающих рассеивание фононов, наи-

более существенный вклад вносит растворяющийся в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  кислород [14]. Он замещает атомы азота в структуре  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и для соблюдения условия электронейтральности требует появления вакансии в подрешетке кремния [16, 17]:



Соотношение между концентрацией кислорода в решетке и вакансиями в подрешетке кремния для нитрида кремния установлено подобно такому же соотношению в нитриде алюминия для вакансий алюминия [18]. Электронный спиновый резонанс также используют для количественной оценки содержания кислорода в решетке нитрида кремния [16]. Снижение содержания кислорода в решетке нитрида кремния можно добиться, используя добавки с высоким сродством к кислороду, например редкоземельные оксиды [19], или увеличивая соотношение азот/кислород в жидкой фазе, например за счет замены оксида магния  $\text{MgO}$  на силиконитрид магния  $\text{MgSiN}_2$  [20].

Целью работы является определение теплопроводности, физико-механических свойств и установление их взаимосвязи со структурой высокоплотных материалов, полученных из нанодисперсных порошков композиционного состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{(-ZrO}_2\text{)}$ . Для изготовления опытных образцов материала использовали технологию свободного спекания.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные порошки, состав которых приведен в табл. 1, получены плазмохимическим синтезом путем азотирования кремния полупроводниковой чистоты, содержащего добавки оксидов алюминия, иттрия и циркония, в АО “Неомат” (г. Рига, Латвия). Их отличительная особенность от обычных композиций состоит в том, что фазовый состав формируется непосредственно в процессе синтеза. По оценке нейтронно-активационного анализа содержание кислорода составляло 2,5–3 %\*. Электронно-микроскопические исследования показали, что исходные порошки состояли из рыхлых конгломератов (агрегатов частиц) (рис. 1, а) [21]. Между нанодисперсными частицами порошка имеются преимущественно точечные и мостиковые связи. Большинство частиц имеет округлую форму размерами 10–50 нм, изредка встречаются частицы угловой формы. Рентгеновский фазовый анализ показал наличие небольшого количества аморфной фазы,  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{ZrO}_2$ .

**Таблица 1. Характеристика порошков в исходном состоянии**

Состав композиций, % (по массе)	$S_n$ , м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав, % (по массе)			Содержание компонентов, % (по массе)							
		$\alpha/\beta$ -	$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,	$\text{ZrO}_2$	$\text{Si}_{\text{общ}}$	N	Y	Al	Zr	Примеси		
		$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{Y}_2\text{O}_3$							$\text{Si}_{\text{св}}$	C	Fe, Ca
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5Al}_2\text{O}_3\text{-5Y}_2\text{O}_3$	35	40/60**	+	-	53,7	36,1	4,0	2,7	-	2,1	0,1	следы
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-2Al}_2\text{O}_3\text{-5Y}_2\text{O}_3\text{-5ZrO}_2$	25	44/56**	+	+	52,7	35,9	3,8	1,1	3,5	1,2	0,1	следы

Примечание.  $S_n$  – удельная поверхность порошка.

\*\*Следы аморфной фазы.

\* Здесь и далее содержание приведено в % (по массе).

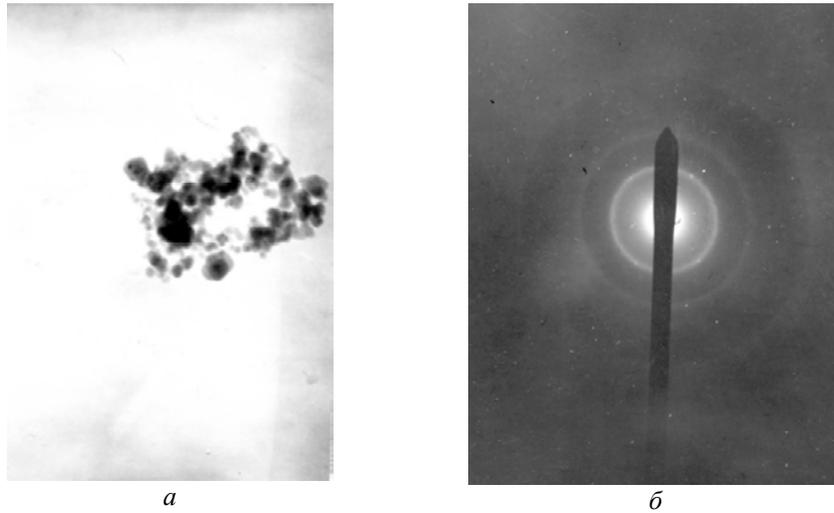


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение частиц порошка исходной нанодисперсной композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZrO}_2$  ( $\times 10500$ ) (а) и соответствующая микроэлектроннограмма (б).

Для устранения влияния вредных технологических примесей железа или кальция гомогенизация смесей и смешивание с пластификатором осуществлялось в барабане, футерованном нитридом кремния, шарами из нитрида кремния в среде ацетона [22, 23]. В качестве пластификатора использовали 0,5 %-ный раствор синтетического каучука в бензине. Прессовали образцы в стальных пресс-формах при нагрузке  $P = 100$  МПа. Пористость прессовок составляла 50–52 %. Спекание проводили в печи ЭСШВ с вольфрамовыми нагревателями при температурах 1660–1750 °С в среде азота в течение 1 ч. Использовали тигли из SiC и засыпку из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Исследование превращений при нагреве исходных порошковых композиций в интервале температур 25–1700 °С в среде аргона проводили методом дифференциального термического анализа на приборе ДТА/ДСК, разработанном в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины [24]. Скорость нагрева была 60 °С/мин.

Изучение структуры исходных порошков и спеченных образцов проводили сочетанием следующих методов: рентгеновского фазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и угольных реплик от естественных изломов образцов, растровой электронной микроскопии по изломам, рентгеноспектрального микроанализа. Использовали дифрактометр рентгеновский ДРОН-3 (“НПП Буревестник”, Россия), просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-У (ОАО “SELMI”, Украина), растровый электронный микроскоп с рентгеноспектральным микроанализатором Camebax SX-50 (“Cameca”, Франция).

Определение прочностных характеристик при комнатной температуре проводили методом трехточечного изгиба на шлифованных штабиках 3,5×5×45 мм. Измерение осуществляли на разрывной машине Heckert (“Heckert GmbH”, Германия), расстояние между опорами – 30 мм. Твердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 10 Н на цифровом микротвердометре Matsuzawa MXT70 (“Matsuzawa Co., Ltd.”, Япония). Вязкость разрушения рассчитывали по стандартной методике, измеряя длину радиальных трещин из углов отпечатков индентора Виккерса. Определение динамического модуля

упругости производили резонансным методом при комнатной температуре с использованием ультразвукового мультиметра.

Теплопроводность образцов размером  $15 \times 15 \times 1,2$  мм измеряли нестационарным методом при комнатной температуре с помощью прибора ИТЗ-МХТИ (Новомосковск, РФ). Ошибка измерения составляла 5 % [25].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку нитрид кремния является соединением с преимущественно ковалентным типом связи, то для получения плотных материалов используют оксиды, являющиеся активаторами уплотнения за счет образования жидкой стеклофазы из добавок оксидов,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и кислорода, адсорбированного поверхностью зерен нитрида кремния. Очевидно, что использование нанодисперсных композиций закономерно приводит к повышенному содержанию кислорода за счет его адсорбирования развитой поверхностью порошка. Причем, около трети кислорода встраивается в кристаллическую решетку  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [26]. Стеклофаза оказывает положительное влияние на уплотнение при свободном спекании и получении плотных материалов, формировании зеренной структуры с высоким содержанием анизометричных зерен, и, следовательно, способствует упрочнению. С другой стороны, присутствие стеклофазы значительно ухудшает высокотемпературные свойства материалов – снижается прочность и сопротивление ползучести. Повысить эти свойства помогает кристаллизация межзеренной фазы.

Анализируя данные дифференциального термического анализа исходной порошковой композиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3$  можно заключить, что экзоэффект при  $1075^\circ\text{C}$  связан с процессом газовой выделением, приводящим к очистке поверхностных слоев от кислорода. Этот процесс обычно наблюдается при спекании нанодисперсных порошков. Двухступенчатый эндоэффект в интервале температур  $1250\text{--}1400^\circ\text{C}$  обусловлен плавлением стеклофазы переменного состава, которая кристаллизуется в процессе охлаждения в интервале температур  $1370\text{--}1220^\circ\text{C}$ . Рентгеновский структурный анализ подтвердил, что экзоэффект при  $1475^\circ\text{C}$  связан с  $\alpha \rightarrow \beta$  превращением в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [21].

Свободным спеканием при температуре  $1700\text{--}1750^\circ\text{C}$  получены высокоплотные материалы с низким содержанием стеклофазы (табл. 2). Потеря массы при этом незначительна и не превышает  $0,2\text{--}0,5\%$ . Дальнейшее повышение температуры из-за разложения нитрида кремния нецелесообразно, так как приводит к разрыхлению структуры, возрастанию пористости и закономерному падению прочности. По данным рентгеновского фазового анализа в спеченной керамике содержится только  $\beta$ -модификация  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Диоксид циркония, стабилизированный присутствием редкоземельного  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , находится в тетрагональной модификации. Присутствие  $\text{ZrO}_2$  в композиции способствует повышению плотности, твердости и прочности спеченных материалов.

**Таблица 2. Относительная плотность  $d_{\text{теор}}$  и физико-механические свойства (предел прочности при изгибе  $R_{bm}$ , трещиностойкость  $K_{Ic}$ , твердость по Виккерсу  $HV$  и модуль упругости  $E$ ) свободно спеченных  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -материалов**

Состав материала, % (по массе)	$d_{\text{теор}}$ , %	$R_{bm}$ , МПа	$K_{Ic}$ , МПа·м <sup>1/2</sup>	$HV$ , ГПа	$E$ , ГПа
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3$	96,5	$720 \pm 60$	$6,0 \pm 0,2$	$15,3 \pm 0,5$	278
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZrO}_2$	97,5	$850 \pm 130$	$6,1 \pm 0,4$	$15,7 \pm 0,3$	283

Бимодальная микроструктура полученных материалов мелкозернистая (рис. 2). Присутствие аморфного нитрида кремния в исходных композициях способствует процессу гомогенного зародышеобразования и приводит к значительному измельчению структуры. Микроструктура керамики состоит из зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  трех морфологических разновидностей (рис. 3): два вида равноосных, имеющих округлую и полиэдрическую форму, и третий удлинённый с морфологически прямолинейными поверхностями огранки по длине. Количественная доля и масштаб зерен изменяются с ростом (от 1660 до 1750 °С) температуры спекания и содержания оксидов. Диапазон размеров равноосных зерен возрастает с 0,1 до 0,3 мкм. Наибольшая (> 50 %) доля анизометричных зерен с фактором формы 4–5 характерна для образцов, полученных при 1750 °С. В участках, где сосредоточены округлые зерна, и в местах сопряжения зерен различной морфологии находится связующая фаза (см. рис. 3), образующая сплошные прослойки толщиной  $\leq 0,001$  мкм и изолированные включения. Объемное содержание этой фазы не превышает 5 %.

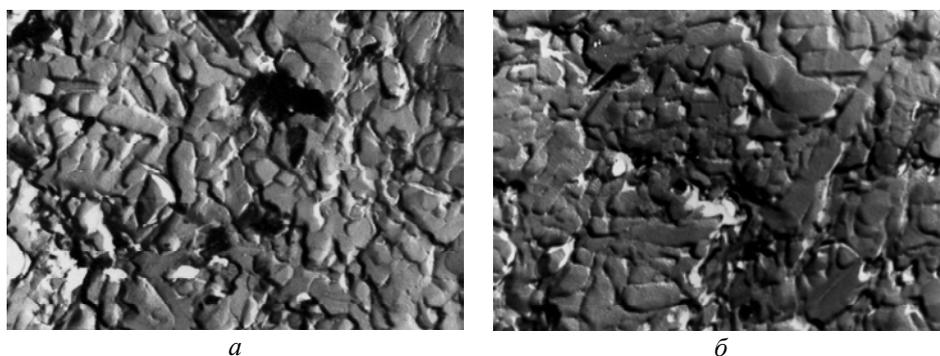


Рис. 2. Типичные электронные микрофрактограммы (изображение на просвет угольных реплик от изломов) образцов, спеченных при температуре 1750 °С из наноконпозиции  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZrO}_2$  (б);  $\times 13500$ .

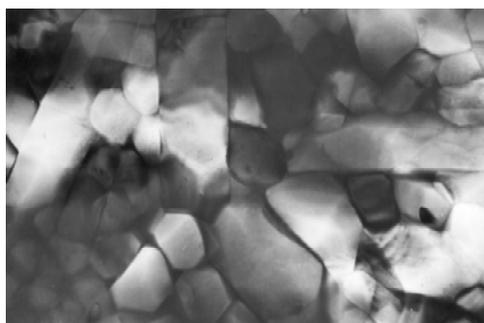


Рис. 3. Типичный фрагмент микроструктуры образцов (изображение на просвет) с зернами различной морфологии;  $\times 80000$ .

По данным рентгеноспектрального анализа можно заключить, что распределение фаз в образцах является достаточно однородным (рис. 4). Алюминий в основном обогащает зерна нитрида кремния. Изолированные включения оксидных фаз находятся в диапазоне размеров 0,05–0,1 мкм. Наряду с участками, обогащенными кислородом, имеются локальные участки, обогащенные Si–N–O. Это позволяет предположить, что при спекании также образуется оксинитрид кремния  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ , присутствие которого в структуре материала

было подтверждено данными рентгеновского фазового анализа. Кроме этого, можно наблюдать включения, обогащенные Y–N–O (см. рис. 4, *a*) и Zr(Y)–O–N (см. рис. 4, *б*). Из литературы известно, что Y и Zr в нитриде кремния практически не растворяются [27], в отличие от  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который вместе с другими оксидами обеспечивает образование жидкой фазы для уплотнения керамики, однако при высокой температуре спекания растворяется в решетке  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и образует сиалон  $\beta\text{-SiAlON}$ .

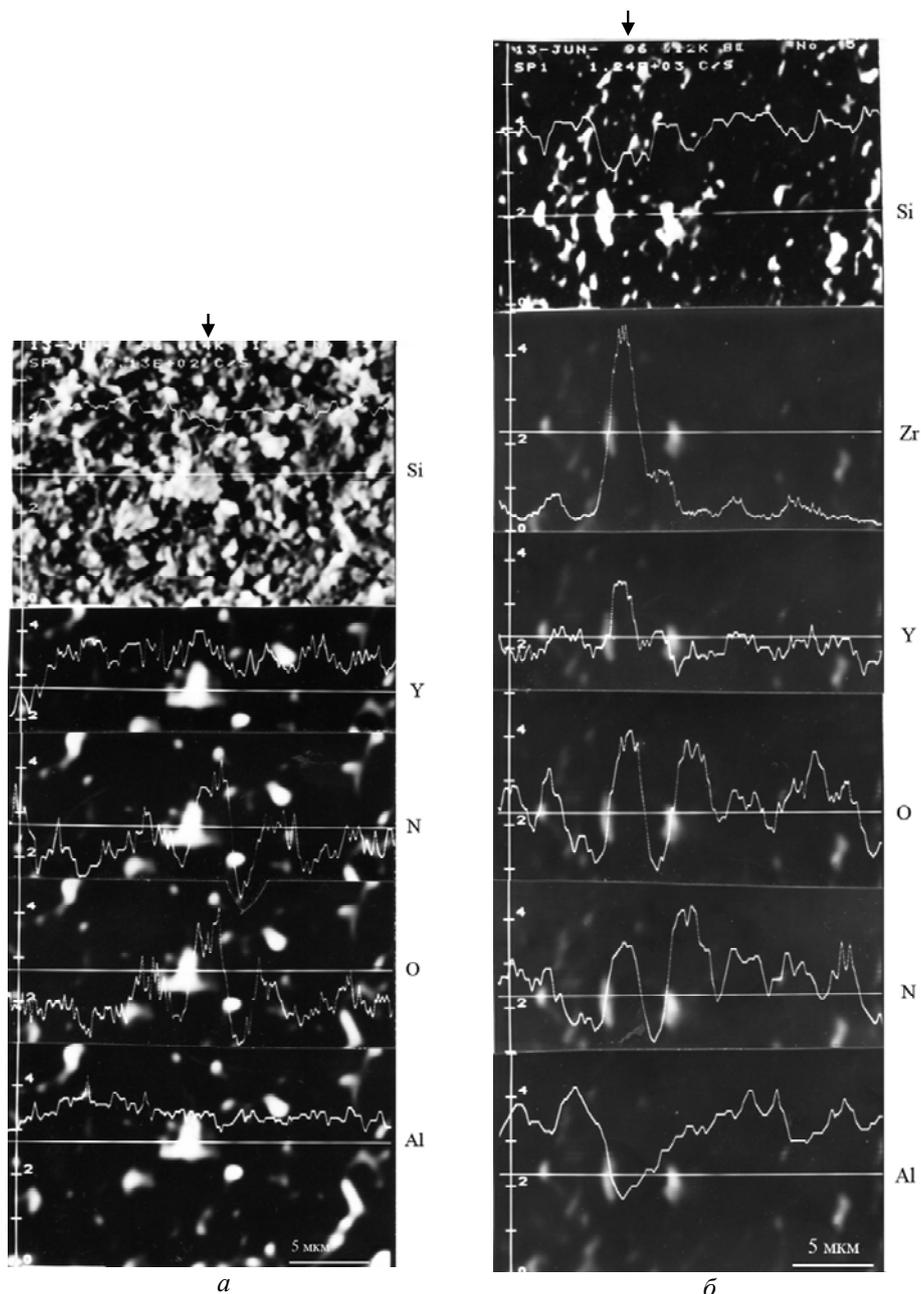


Рис. 4. Кривые интенсивности излучения различных элементов при сканировании по поверхности изломов спеченных при  $T = 1750\text{ }^\circ\text{C}$  композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3$  (Si–Al–O–N, Si–O–N и Y–O–N) (*a*) и  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$  (Si–Al–O–N, Si–O–N и Zr(Y)–O–N) (*б*); стрелками отмечены фазы Y–N–O (*a*) и Zr(Y)–O–N (*б*).

В зависимости от состава полученной авторами высокоплотной свободно спеченной керамики предел прочности при изгибе составляет 720–850 МПа (см. табл. 2) и сравним с величиной 690 МПа, известной из литературы для спеченного нитрида кремния [28]. Увеличение прочностных характеристик наших материалов, по-видимому, связано с высокой дисперсностью зерен, их однородным распределением и повышением количества анизотропных зерен, обеспечивающих самоармирование материала в процессе спекания [21]. Предварительная газотермическая обработка смеси  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}5\text{ZrO}_2$  [29] позволяет повысить предел прочности при изгибе спеченной керамики до 980 МПа за счет измельчения субмикронной структуры и возрастания до 70 % доли анизометричных зерен с высоким фактором формы 5 [21].

Твердость по Виккерсу  $HV$  полученных материалов составляет 15,3–15,7 ГПа (см. табл. 2) и несколько превышает известные для спеченных материалов значения 14,5 ГПа [26]. Как показали наши исследования, с увеличением содержания оксидной фазы в композите значение твердости понижается [21]. Дальнейшее измельчение структуры приведет к росту прочности и твердости керамики.

Спеченные материалы обладают трещиностойкостью  $K_{Ic}$  более 6 МПа·м<sup>1/2</sup> (литературные данные 4,5–5,7 МПа·м<sup>1/2</sup> [26]). Однако следует учитывать, что мелкозернистая структура всегда имеет более низкие значения трещиностойкости по сравнению с грубозернистой. Высокая хрупкость керамических материалов обуславливает антибатный характер зависимости вязкости разрушения и твердости, т. е. возрастание трещиностойкости материала приведет к снижению его твердости и прочности и наоборот.

Теплопроводность полученных материалов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{Y}_2\text{O}_3$  равна 15 Вт/(м·К), а  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{--}5\text{ZrO}_2$  – 25 Вт/(м·К) (табл. 3). Для сравнения приведена измеренная авторами и известная из литературных источников теплопроводность тугоплавких нитридов.

Опираясь на большое количество исследований по влиянию разнообразных факторов на теплопроводность керамики из AlN [36] и SiC [37], за последнее десятилетие взаимосвязь структуры с теплопроводностью  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -материалов изучена достаточно подробно. Теплопроводность возрастает с увеличением плотности материала [9, 38], содержания в нем  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  [39], температуры спекания при малом содержании оксидных добавок [38], при формировании направленной текстуры [7, 39].

Повышение теплопроводности связано с увеличением размера зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [16, 40] и, следовательно, сопровождается значительным падением прочности  $R_{bm}$  [26]. Однако, как оказалось, теплопроводность полученных керамических материалов от размера зерна не зависит [38]. Это связано с тем, что значение вычисленного среднего пробега фонона в зерне  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  составляет ~ 36 нм, что существенно меньше размера зерен (1 мкм и более), но несоизмеримо больше, чем параметры решетки  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (по оси  $a$  – 0,761 нм, по оси  $c$  – 0,291 нм). Наибольшее влияние на теплопроводность оказывают вид и плотность точечных дефектов, поскольку их в зерне гораздо больше, чем дислокаций. Таким образом, наблюдавшееся повышение теплопроводности с ростом размера зерен в действительности связано с уменьшением дефектности наиболее мелких (и наиболее дефектных) кристаллитов при длительном отжиге (до 50 ч).

$\text{Si}_3\text{N}_4$ -материал можно рассматривать как двухфазный композит, состоящий из зерен нитрида кремния с высокой теплопроводностью и межзеренной

оксидной фазы с низкой теплопроводностью. В этом случае теплопроводность зависит от распределения фаз в композите. После спекания стеклофаза образует непрерывную тонкую пленку толщиной 1 нм между зернами нитрида кремния [15] и собирается в междоузлиях на стыках трех зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (см. рис. 3 и 4). Свой вклад в уменьшение теплопроводности вносит утолщение межзеренных границ [10; 15]. Поэтому для повышения теплопроводности снижение содержания добавок оксидов до 1 % (мол.) является необходимым требованием [41], а доуплотнение горячим изостатическим прессованием для получения плотного  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -материала – обязательным [11, 40]. Раньше считали, что добавки реагируют с  $\text{SiO}_2$  на поверхности  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [42] и образуют жидкофазную эвтектику, обеспечивающую уплотнение. Однако проведенные в последнее время более точные исследования показали, что поверхность нитрида кремния не содержит фазы диоксида кремния [39], а, вероятно, образует более сложное комплексное соединение.

**Таблица 3. Теплопроводность керамических материалов на основе тугоплавких нитридов (при температуре 20 °С)**

Состав материала, % (по массе)	Способ получения	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Источник, год публикации
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3$	свободное спекание	15	данная работа
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZrO}_2$	свободное спекание	25	данная работа
$\text{Si}_3\text{N}_4$	–	20	[30], 1976
$\text{ZrO}_2$	–	2	[31], 1969
$\text{TiN}$	горячее прессование	52	[32], 2000
$\text{TiN}$	–	13	[30], 1976
$\text{AlN}$	горячее прессование	48	[32], 2000
$\text{AlN-}5\text{Y}_2\text{O}_3$	горячее прессование	85	[32], 2000
$\text{AlN-}20\text{TiB}_2\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3$	свободное спекание	79	[33], 2000
$\text{AlN-}5\text{Y}_2\text{O}_3$	свободное спекание	120–160	[34], 2001
$\text{AlN}$	–	16	[30], 1976
$\text{cBN}$	спекание под высоким давлением	220	[35], 2011
Прямое превращение неупорядоченного гексагонального BN в поликристаллический cBN	твердофазное превращение под высоким давлением	440	[35], 2011

Поскольку Al и O встраиваются в решетку  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  с образованием твердого раствора  $\beta\text{-SiAlON}$ , теплопроводность структуры падает из-за сокращения свободного пробега фононов вследствие разницы масс и образования вакансий, которые работают как места рассеивания фононов. Поэтому теплопроводность  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики сильно зависит от количества примеси Al или вводимой добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Al и O это наиболее существенные примеси вследствие того, что кислород замещает азот, а алюминий – кремний. И следовательно, теплопроводность  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -керамики с добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не превышает 30 Вт/(м·К) [39]. Именно различие по количеству (5 и 2 %) вводимой добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  определяет разницу в измеренных авторами значениях теплопроводности – 15 и 25 Вт/(м·К) (см. табл. 3).

## ВЫВОДЫ

Использование нанодispersных порошковых композиций состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{(-ZrO}_2\text{)}$  с удельной поверхностью 25–35 м<sup>2</sup>/г позволяет получить в условиях свободного спекания высокоплотные самоармированные керамические материалы с низким содержанием стеклофазы. Высокая дисперсность зерен, их однородное распределение и повышенное количество анизотропных зерен обеспечивает высокие прочностные свойства полученной керамики: предел прочности при изгибе  $R_{bm}$  составляет 720–850 МПа, твердость по Виккерсу  $HV = 15,3\text{--}15,7$  ГПа, трещиностойкость  $K_{Ic} = 6,0\text{--}6,1$  МПа·м<sup>1/2</sup>. Теплопроводность полученных материалов состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5Al}_2\text{O}_3\text{-5Y}_2\text{O}_3$  равна 15 Вт/(м·К), а  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-2Al}_2\text{O}_3\text{-5Y}_2\text{O}_3\text{-5ZrO}_2$  – 25 Вт/(м·К).

Авторы благодарят сотрудника Института проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины д. ф.-м. н. Г. С. Олейник за помощь в выполнении электронно-микроскопических исследований нанодispersных порошковых композиций и спеченных материалов, а также за плодотворную дискуссию.

*Досліджено мікроструктуру та властивості високощільних матеріалів, отриманих вільним спіканням нанодispersних порошків композиційного складу  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{(-ZrO}_2\text{)}$ . Показано, що ці самоармовані матеріали з низьким вмістом склофазу мають міцність  $R_{bm} = 720\text{--}850$  МПа, твердість за Віккерсом – 15,3–15,7 ГПа, тріщиностійкість – 6,0–6,1 МПа·м<sup>1/2</sup>, теплопровідність – 15–25 Вт/(м·К). Обговорено фактори, що впливають на рівень фізико-механічних властивостей та теплопровідність нітридокремнієвих матеріалів.*

**Ключові слова:** нітрид кремнію,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , нанодispersний порошок, вільне спікання, межа міцності при згині, твердість за Віккерсом, тріщиностійкість, теплопровідність.

*The results of investigation microstructure and properties of high-density materials prepared by pressureless sintering of nanodispersed  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{(-ZrO}_2\text{)}$  composite powders have been reported. It is shown that these self-reinforced materials with low content of glass phase have a bending strength  $R_{bm} = 720\text{--}850$  MPa, Vickers hardness – 15,3–15,7 GPa, fracture toughness – 6,0–6,1 МПа·м<sup>1/2</sup>, thermal conductivity – 15–25 W/(m·K). The factors affecting level of physical-mechanical properties and thermal conductivity of silicon nitride-materials are discussed.*

**Keywords:** silicon nitride,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , nanodispersed powder, pressureless sintering, bending strength, Vickers hardness, fracture toughness, thermal conductivity.

1. Riley F. Silicon Nitride and Related Materials // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – **83**. – N 2. – P. 245–265.
2. Nishimura T., Xu X., Kimoto K. et al. Fabrication of silicon nitride nanoceramics — Powder preparation and sintering: A review // Sci. Techn. Adv. Mater. – 2007. – N 8. – P. 635–643.
3. Petzow G., Herrmann M. Silicon nitride ceramics // High Performance Non-Oxide Ceramics II (Structure and Bonding). – 2002. – **102**. – P. 47–167.
4. Slack G. A. Nonmetallic crystals with high thermal conductivity // J. Phys. Chem. Solids. – 1973. – **34**. – P. 321–335.
5. Haggert J. S., Lightfoot A. Opportunities for enhancing the thermal conductivities of SiC and  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics through improved processing // Ceram. Eng. Sci. Proc. – 1995. – **16**. – P. 475–487.
6. Hirosaki N., Ogata S., Kocer C. et al. Molecular dynamics calculation of the ideal thermal conductivity of single-crystal  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  // Phys. Rev. B. – 2002. – **65**. – Article No. 134110. (11 p.)
7. Nakano H., Nakano H., Watari K. Evaluation of grain orientation in textured  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics with high thermal conductivity by electron microscopy // Adv. Tech. Mater. Mater. Proc. – 2006. – **8**. – N 1. – P. 67–72.

8. Li B.-C., Pottier L., Roger J. P. et al. Measuring the anisotropic thermal diffusivity of silicon nitride grains by thermorefectance microscopy // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – **19**. – P. 1631–1639.
9. Ziegler G., Heinrich J., Wotting G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride // J. Mater. Sci. – 1987. – **22**. – P. 3041–3086.
10. Matovic B., Rixecker G., Golczewski J., Aldinger F. Thermal conductivity of pressureless sintered silicon nitride materials with LiYO<sub>2</sub> additive // Sci. Sintering. – 2004. – **36**. – P. 3–9.
11. Watari K., Hirao K., Brito M. E. et al. hot isostatic pressing to increase thermal conductivity of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics // J. Mater. Res. – 1999. – **14**. – N 4. – P. 1538–1541.
12. Watari K. High thermal conductivity non-oxide ceramics // J. Ceram. Soc. Japan. – 2001. – **109**, N 1. – P. S7–S16.
13. Hirao K., Watari K., Hayashi H., Kitayama M. High thermal conductivities silicon nitrides ceramics // MRS Bulletin. – 2001. – **26**. – N 6. – P. 451–455.
14. Tsukuma K., Shimada M. and Koizumi M. Thermal conductivity and microhardness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with and without additives // Am. Ceram. Soc. Bull. – 1981. – **60**. – P. 910–912.
15. Kitayama M., Hirao K., Toriyama M., Kanzaki S. Thermal conductivity of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: I, effect of various microstructural factors // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – **82**. – N 11. – P. 3105–3112.
16. Kitayama M., Hirao K., Tsuge A. et al. Thermal conductivity of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: II, Effect of lattice oxygen // Ibid. – 2000. – **83**. – N 8. – P. 1985–1992.
17. Oxygen content in β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> crystal lattice / Kitayama M., Hirao K., Tsuge A. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. – 1999. – **82**, N 11. – P. 3263–3265.
18. Nakahata S., Sogabe K., Matsuura T., Yamakawa A. Electron spin resonance analysis of lattice defects in polycrystalline aluminum nitride // Ibid. – 1997. – **80**. – N 6. – P. 1612–1614.
19. Kitayama M., Hirao K., Watari K. et al. Thermal conductivity of β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: III, effect of rare earth (RE=La, Nd, Gd, Y, Yb and Sc) oxide additive // Ibid. – 2001. – **84**, N 2. – P. 353–358.
20. Hayashi H., Hirao K., Toriyama M. et al. MgSiN<sub>2</sub> addition as means of increasing of thermal conductivity β-silicon nitride // Ibid. – 2001. – **84**. – N 12. – P. 3060–3062.
21. Кайдаш О. Н., Даниленко Н. В., Верещака В. М. Влияние ZrO<sub>2</sub> на формирование структуры и свойств материалов из нанодисперсных композиций Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Сверхтв. материалы. – 1999. – **21**, № 6. – P. 67–76.
22. Крыль Я. А., Исаков А. А., Артемюк С. А., Чередниченко В. В. Изменение дисперсности и фазового состава ультрадисперсных порошков нитрида кремния // Порошк. металлургия. – 1993. – № 3. – С. 8–13.
23. Крыль Я. А., Кайдаш О. Н., Павлова Е. Ю. Некоторые физико-химические и технологические свойства порошков нитрида кремния // Сверхтв. материалы. – 1993. – № 3. – С. 23–30.
24. Золотухин А. В. Метод и прибор синхронного ДТА / ДСК для исследования и контроля материалов в диапазоне температур 300–2100 К // Там же. – 1996. – № 1. – С. 15–24.
25. Азима Ю. И., Беляев Ю. И., Кулаков В. М. Устройство для измерения коэффициента теплопроводности высокотеплопроводных материалов // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 4. – P. 248–249.
26. Zhou Y., Hirao K., Hyuga H., Kusano D. Recent developments in high thermal conductivities silicon nitrides ceramics. in ceramic materials for energy application // Ceram. Eng. Sci. Proc. – 2011. – **32**, N 9. – P. 27–34.
27. Tanaka I., Niihara K., Nasu S., Adachi H. Calculation of the electronic structure of sp elements in β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with correlation to solubility and solution effects // J. Am. Ceram. Soc. – 1993. – **76**, N 11. – P. 2833–2838.
28. Silicon nitride, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic properties. Silicon nitride engineering properties. – <http://accuratus.com/silinit.html>
29. Kaidash O. N. Properties of nanomaterials of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> system // J. Superhard Materials. – 1998. – **20**, N 1. – P. 34–40.
30. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справ. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
31. Физико-химические свойства окислов. Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Изд-во Металлургия, 1969. – 456 с.
32. Fesenko I. P., Kistly P. S., Kuzenkova M. A. et al. Properties of AlN-TiN composite ceramics // British Ceramic Trans. – 2000. – **99**, N 6. – P. 278–279.

33. Фесенко И. П., Сергиенко Н. В., Свердун Н. В. и др. Теплопроводность композитов: горячепрессованного  $\text{TiB}_2\text{-BN-AlN}$  и свободноспеченного  $\text{AlN-TiB}_2$  // Тез. докл. конф. “Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра”, Киев, Украина, 27–30 нояб. 2012 г. – Киев: ИПМ НАН Украины, 2012. – С. 129.
34. Фесенко И. П. Диэлектрическая керамика с высокой теплопроводностью на основе AlN // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 2. – С. 15–20.
35. Новиков Н. В., Фесенко И. П., Осипов А. С. и др. Особенности структуры и влияние ее на теплопроводность композиционных материалов на основе алмаза, cBN, WC,  $\text{MgB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ , AlN // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: НАН Украины, ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2011. – С. 148–153.
36. Nakano H., Watari K., Kinemuchi Y. et al. Microstructural characterization of high-thermal-conductivity SiC ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. – 2004. – **24**. – P. 3658–3690.
37. Nakano H., Watari K., Kinemuchi Y. et al. Microstructural characterization of high-thermal-conductivity aluminum nitride ceramic // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – **85**, N 12. – P. 3093–3095.
38. Kawai C., Yamakawa A. Effect of porosity and microstructure on the strength of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : designed microstructure for high strength, high thermal shock resistance, and facile machining // Ibid. – 1997. – **80**. – N 10. – P. 2705–2708.
39. Watari K., Hirao K., Brito M. E. et al. Factors to enhance thermal conductivity of  $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  ceramics (Review) // Adv. Techn. Mater. Mater. Proc. – 2005. – **7**, N 2. – P. 191–202.
40. Hirao K., Zhou Y., Hyuga H. et al. High thermal conductivity silicon nitride ceramics // J. Korean Ceram. Soc. – 2012. – **49**, N 4. – P. 380–384.
41. Hirosaki N., Okamoto Y., Ando M. et al. Thermal conductivity of gas-pressure sintered silicon nitride // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – **79**. – P. 2978–2982.
42. Kleebe H.-J. Structure and chemistry of interfaces in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics studied by transmission electron microscopy // J. Ceram. Soc. Jap. – 1997. – **105**, N 1222. – P. 453–475.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины  
Ивано-Франковский национальный  
технический ун-т нефти и газа

Поступила 23.09.13