

УДК 539.216:621.762

О. Н. Кайдаш, канд. техн. наук

Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА САМОАРМИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ Si_3N_4 – Y_2O_3 – Al_2O_3 – ZrO_2

Приведены результаты исследований процесса свободного спекания, микроструктуры и свойств высокоплотных Si_3N_4 -материалов, полученных из нанодисперсных порошков композиционного состава Si_3N_4 – Al_2O_3 – Y_2O_3 – ZrO_2 . Показано, что предел прочности при изгибе R_{bm} этих самоармированных материалов с низким содержанием стеклофазы превышает 900 МПа, трещиностойкость $K_{Ic} > 6,0$ МПа·м^{1/2}, применение предварительной газотермической обработки исходных композиций позволяет повысить их прочность за счет повышения однородности микроструктуры и количественной доли анизометричных зерен Si_3N_4 в материале.

Ключевые слова: нитрид кремния, Si_3N_4 , нанодисперсный порошок, свободное спекание, предел прочности при изгибе, трещиностойкость.

Нанокристаллическая керамика вызывает значительный интерес из-за возможности получения новых свойств (механических, оптических, электрических, магнитных и др.), чувствительных к размеру кристаллитов [1; 2]. В последнее десятилетие для изготовления мелкозернистых материалов широко применяют нанодисперсные порошки [3]. Для этого либо сепарируют наиболее мелкую фракцию порошков, полученных традиционным методом (например, азотированием) путем седиментации или воздушной классификации, либо разрабатывают новые процессы получения – наиболее активно развиваются способы плазмохимического синтеза, совместного осаждения, разложения диимида или высокоэнергетического размола.

Нитрид кремния исследователи интенсивно изучают более 40 лет [4]. Керамические материалы на основе Si_3N_4 разработаны главным образом для высокотемпературного применения. Нитрид кремния – соединение с преимущественно ковалентным типом связи – при повышенной температуре обеспечивает малую деградацию прочности и трещиностойкости, а высокое сопротивление ползучести контролируется процессами на межзеренных границах. Обзор полученных за последние двадцать лет мелкозернистых керамик на основе Si_3N_4 приведен в [5]. Получение наноразмерной керамики из нанопорошков обеспечивается снижением температуры спекания и подавлением роста зерен. Для этого широко используют давление в процессе спекания: горячее прессование, горячее изостатическое прессование или спекание импульсными токами (SPS-процесс). Однако наиболее дешевой технологией получения материалов остается свободное спекание.

В настоящей работе приведены результаты исследований по разработке высокоплотного нитридокремниевого материала из нанодисперсных порошков композиционного состава Si_3N_4 – Al_2O_3 – Y_2O_3 – ZrO_2 с использованием технологии свободного спекания. Исходные порошки получены плазмохимическим синтезом путем азотирования кремния полупроводниковой чистоты, содержащего добавки оксидов алюминия и иттрия, в АО «Неомат» (г. Рига, Латвия). Отличительная особенность полученных порошков от традиционных композиций состоит в том, что их фазовый состав формируется непосредственно в процессе синтеза.

Для получения опытных образцов применяли исходный порошок (режим А), для деагломерации порошок гомогенизировали (режим Б) и газотермически обрабатывали (режим С) (табл. 1). Предварительная газотермическая обработка (ГТОБ) состояла из

многоступенчатого отжига, одновременно повышающего технологичность производства (снижающего удельную поверхность порошков) и способствующего очищению от примесей свободного кремния, кислорода и $\alpha \rightarrow \beta$ фазовому переходу в Si_3N_4 (табл. 1), а также последующего размола для гомогенизации композиции [6; 7].

Таблица 1. Характеристики порошков в исходном состоянии и после предварительной газотермической обработки

Композиция, % (по массе)	$S_{п,}$ м ² /г	Фазовый состав, % (по массе)		Содержание компонента, % (по массе)						
		α/β - Si_3N_4	ZrO ₂	Si _{общ}	Y	Al	Zr	Примеси		
								Si _{св}	C	Fe, Ca
Si_3N_4 –2Al ₂ O ₃ –5Y ₂ O ₃ –5ZrO ₂	25	44/56*	+	52,7	3,8	0,9	3,5	1,2	0,11	Следы
ГТОБ по С	13	32/68	+					0,2	0,02	Следы

* Следы аморфной фазы.

Для устранения влияния вредных технологических примесей железа или кальция смеси обрабатывали в барабане, футерованном нитридом кремния шарами из нитрида кремния в среде ацетона. В качестве пластификатора использовали 0,5%-ный раствор синтетического каучука в бензине. Прессовали образцы в стальных прессформах при давлении $P = 100$ МПа. Пористость прессовок составляла 51–52%. Спекали смеси в печи ЭСШВ с вольфрамовым нагревателем при температуре 1660–1750 °С в среде азота в течение часа. При этом использовали тигли из SiC и засыпку из Si_3N_4 .

Основные характеристики спекания приведены в табл. 2.

Таблица 2. Основные характеристики спекания нанодисперсной системы Si_3N_4 –5Y₂O₃–2Al₂O₃–5ZrO₂ в зависимости от температуры спекания в азоте и вида предварительной обработки

Режим	T, °C	Усадка $\Delta l/l$, %	Потеря массы $\Delta m/m$, %	Плотность D , г/см ³	Остаточная пористость, %
	1660	14,5	0,05	3,16	6–14
А	1700	17,4	0,3	3,28	2
	1750	17,5	1,0	3,24	3–6
	1660	16,7	0,08	3,25	4–5
Б	1700	17,4	0,2	3,28	2–3
	1750	17,5	0,6	3,26	3
	1660	16,8	0,02	3,26	3–5
С	1700	17,3	0,2	3,30	2
	1750	17,4	0,5	3,27	3

Примечание. Теоретическая плотность материала 3,36 г/см³

Превращения при нагреве исходных порошковых композиций в температурном интервале 25–1700 °С в среде аргона исследовали дифференциальным термическим анализом на приборе ДТА/ДСК, разработанном в Институте сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины [8]. Скорость нагрева составляла 60 °С/мин.

Структуру исходных порошков и спеченных образцов изучали комплексно: рентгеновским фазовым анализом, просвечивающей электронной микроскопией тонких фольг и угольных реплик от естественных изломов образцов, растровой электронной микроскопией по шлифам и изломам, рентгеноспектральным микроанализом. При этом

использовали дифрактометр ДРОН-2, просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-У, растровый электронный микроскоп с микроанализатором Camebax SX-50.

Прочностные характеристики определяли при комнатной температуре методом трехточечного изгиба на шлифованных штабиках размером $3,5 \times 5 \times 45$ мм на разрывной машине Heskert, расстояние между опорами – 30 мм. Твердость по Виккерсу измеряли при нагрузке 10 Н цифровым микротвердомером Matsuzawa MXT70. Вязкость разрушения рассчитывали по стандартной методике, измеряя длину радиальных трещин из углов отпечатков индентора Виккерса.

В исходном состоянии нанодисперсные частицы округлой формы образуют преимущественно точечные и мостиковые связи. Встречаются также агрегаты частиц в виде рыхлых конгломератов. После отжига в порошке содержатся главным образом поликристаллические беспористые конгломераты, которые представляют собой группы частиц, соединенных связующей фазой. Между конгломератами имеются точечные и мостиковые связи. Таким образом, при газотермическом отжиге происходит конгломерации частиц вследствие образования межзеренной стеклофазы, которая фактически определяет спекание частиц в свободно насыпанном состоянии. Судя по спектрам распределения элементов, межзеренная связка содержит Y, Al и O.

Рентгеновский фазовый анализ исходного порошка выявил небольшое количество аморфной фазы, α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 . После отжига в композиции увеличилось содержание β - Si_3N_4 (см. табл. 1).

Анализируя результаты дифференциального термического анализа исходной порошковой композиции приходим к выводу, что экзоэффект при температуре 1075 °C связан с газовыделением, приводящим к очистке поверхностных слоев от кислорода (улетучиванию SiO_2) и известным при спекании нанодисперсных порошков. Двухступенчатый эндоэффект в температурном интервале 1250–1400 °C обусловлен плавлением стеклофазы переменного состава, которая кристаллизуется при охлаждении в температурном интервале 1370–1220 °C. Рентгеновский структурный анализ подтвердил, что экзоэффект при температуре 1475 °C связан с $\alpha \rightarrow \beta$ превращением в Si_3N_4 . Согласно результатам исследований Митомо, для получения мелкозернистой керамики предпочтительнее использовать узкое распределение размера зерен в β - Si_3N_4 [9].

Образующаяся на основе добавок оксидов стеклофаза положительно влияет на уплотнение при свободном спекании и обеспечивает получение плотных материалов, формирование зеренной структуры с высоким содержанием анизометричных зерен, характеризующихся высоким фактором формы, а также способствует упрочнению. В то же время наличие стеклофазы значительно ухудшает высокотемпературные свойства материалов – снижаются прочность и сопротивление ползучести. Одно из эффективных решений повышения этих свойств – кристаллизация межзеренной фазы.

Микроструктура керамики на основе нитрида кремния бимодальна и состоит из мелких равноосных и удлиненных зерен. В образцах, спеченных в температурном интервале 1660–1750 °C присутствуют зерна Si_3N_4 трех морфологических разновидностей: два вида равноосных, имеющих округлую и полиэдрическую форму, и удлиненные с морфологически прямолинейными поверхностями огранки по длине. Количественная доля и масштаб зерен изменяется с повышением температуры спекания образцов. Наибольшая доля анизометричных зерен характерна для образцов, полученных на основе порошков, прошедших предварительную термообработку. Именно наличие в мелкозернистой структуре анизометричных зерен с высоким фактором формы обеспечивает высокие механические свойства материалов [4]. В участках, где сосредоточены округлые зерна, и местах сопряжения зерен различной морфологии содержится связующая фаза. Объемное содержание этой фазы составляет ~ 5%, а после ГТОБ – ~ 7%. Она образует сплошные прослойки толщиной $\leq 0,001$ мкм и изолированные включения размерами 0,005–0,05 мкм.

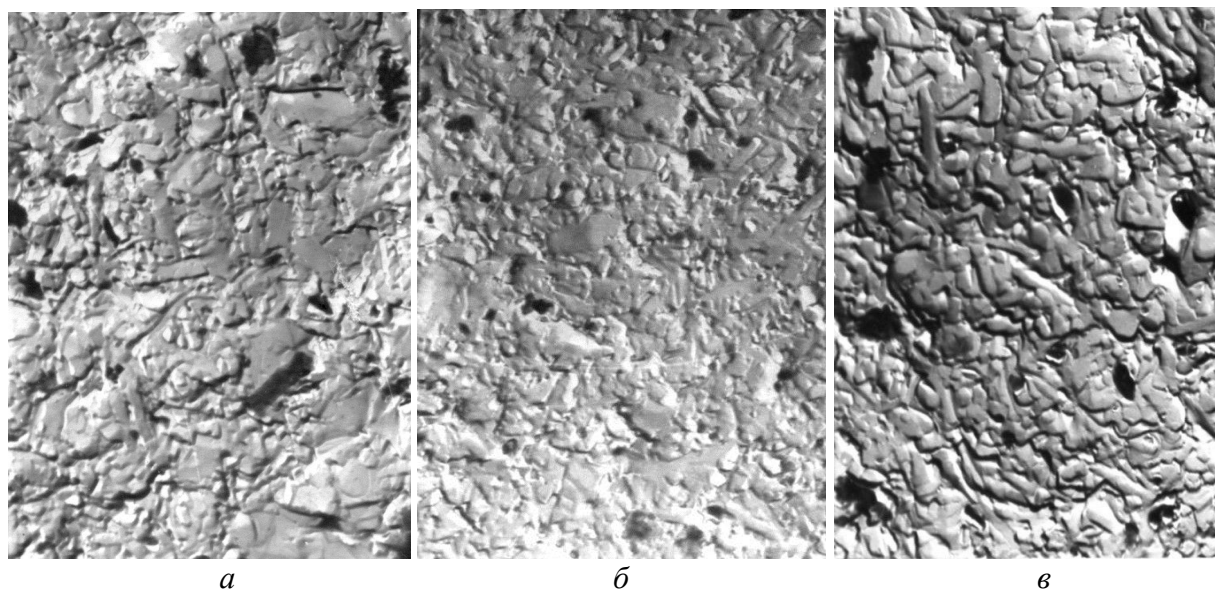
По данным рентгеноспектрального анализа можно заключить, что фазы в образцах распределяются однородно. Кроме того, имеются локальные участки, обогащенные Y, N, O. Это позволяет предположить, что при спекании образуется также оксинитрид.

Микроструктура всех полученных материалов мелкозернистая. Именно наличие аморфного нитрида кремния в исходных композициях способствует гомогенному зародышеобразованию, и, таким образом, значительному измельчению структуры [10]. Прочностные свойства полученных материалов сравнимы с прочностью материалов на основе нитрида кремния при спекании без давления [11; 12].

Таблица 3. Физико-механические свойства материалов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZrO}_2$ (твёрдость по Виккерсу HV , трещиностойкость K_{Ic} , предел прочности при изгибе R_{bm} и модуль Юнга E) в зависимости от температуры спекания в азоте и вида предварительной обработки

Режим	$T, ^\circ\text{C}$	$HV, \text{ГПа}$	$K_{Ic}, \text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	$R_{bm}, \text{МПа}$	$E, \text{ГПа}$
	1660	$15,3\pm 0,5$	$3,6\pm 0,5$	850 ± 60	275
А	1700	$15,9\pm 0,3$	$3,9\pm 0,4$	900 ± 80	285
	1750	$15,7\pm 0,3$	$6,1\pm 0,4$	850 ± 130	283
	1660	$15,4\pm 0,4$	$3,8\pm 0,4$	800 ± 110	273
Б	1700	$15,9\pm 0,3$	$4,0\pm 0,3$	950 ± 60	283
	1750	$15,8\pm 0,2$	$5,8\pm 0,2$	910 ± 80	282
	1660	$15,3\pm 0,6$	$6,1\pm 0,3$	720 ± 120	273
С	1700	$15,9\pm 0,6$	$6,9\pm 0,2$	980 ± 40	289
	1750	$15,8\pm 0,2$	$6,5\pm 0,2$	930 ± 70	279

Увеличение прочностных характеристик (табл. 3) для термически обработанной смеси, по-видимому, связано с более высокой дисперсностью зерен, однородным распределением зерен различной морфологии и повышением количества анизотропных зерен, обеспечивающих самоармирование материала. Так, при переходе от режима А к режиму С (ГТОБ) средний размер равноосных зерен уменьшился с 200 до 150 нм, фактор формы анизометричных зерен увеличился с 3,8 до 5 (см. рисунок).



Типичные электронные микрофрактограммы (изображение на просвет угольных реплик от изломов) образцов из $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZrO}_2$, спеченных при температуре 1750°C в течение часа из композитов, предварительно обработанных по режимам А (а), Б (б), С (с) ($\times 5400$)

Твердость полученных материалов невысокая. Как правило, более высокой твердостью обладают грубозернистые материалы, где содержится остаточная фаза α - Si_3N_4 . С увеличением содержания оксидной фазы в композите твердость снижается [13]. Из литературы известно, что мелкозернистая структура всегда обладает более низкой трещиностойкостью по сравнению с грубозернистой [10]. Попытки увеличить K_{Ic} материалов [14] привели к пониманию того, что трещиностойкость напрямую зависит от содержания Al в β' - SiAlONe , формирующемся на удлиненных зернах β - Si_3N_4 .

Выводы

1. Экспериментально показана возможность получения свободным спеканием материалов на основе ковалентного соединения Si_3N_4 теоретической плотности за счет использования нанокompозиций с удельной поверхностью 10–22 м²/г.

2. Установлено влияние технологических параметров получения на прочность материала. Изучена взаимосвязь физико-механических свойств композита с размером зерна тугоплавкой составляющей и пористостью.

3. Получены материалы системы Si_3N_4 –5% Y_2O_3 –2% Al_2O_3 –5% ZrO_2 с пределом прочности при изгибе 980 МПа, твердостью по Виккерсу 15,9 ГПа, трещиностойкостью 6,9 МПа·м^{1/2}, модулем Юнга 269 ГПа.

Наведено результати досліджень процесу вільного спікання, мікроструктури та властивостей високощільних Si_3N_4 -матеріалів, отриманих з нанодисперсних порошків композиційного складу Si_3N_4 – Al_2O_3 – Y_2O_3 – ZrO_2 . Показано, що межа міцності при згині R_{bm} цих самоармованих матеріалів з низьким вмістом склофази перевищує 900 МПа, тріщиностійкість $K_{Ic} > 6,0$ МПа·м^{1/2}, застосування попередньої газотермічної обробки вихідних композицій дає можливість збільшити їх міцність за рахунок підвищення однорідності мікроструктури та частки анізометричних зерен Si_3N_4 у матеріалі.

Ключові слова: нїтрид кремнію, Si_3N_4 , нанодисперсний порошок, вільне спікання, межа міцності при згині, тріщиностійкість.

The results of investigation of the pressureless sintering, microstructure and properties of high-density Si_3N_4 -based materials prepared from nanodispersed Si_3N_4 – Al_2O_3 – Y_2O_3 – ZrO_2 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} above 900 MPa and fracture toughness $K_{Ic} > 6.0$ MPa·m^{1/2}, preliminary gas-thermal treatment of the initial powders increases strength owing to the homogeneous of microstructure and quantity of anisometric grains Si_3N_4 in the material.

Key words: silicon nitride, Si_3N_4 , nanodispersed powder, pressureless sintering, bending strength, fracture toughness.

Литература

1. Lu K. Sintering of nanoceramics // Intern. Mater. Rev. – 2008. – **53**, N 1. – P. 21–38.
2. Wang X. H., Chen I. W. Sintering of Nanoceramics, ch. 12: Nanomaterials // Handbook, Boca Raton, Taylor and Francis Group, USA, 2006. – P. 359–382.
3. Кайдаш О. Н. Спекание нанодисперсной керамики генетического происхождения (обзор) // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 357–362.
4. Riley F. Silicon Nitride and Related Materials // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – **83**, N 2. – P. 245–265.
5. Fabrication of silicon nitride nanoceramics - Powder preparation and sintering: A review / T. Nishimura, X. Xu, K. Kimoto et al. // Sci. and Technology of Advanced Mater. – 2007. – N 8. – P. 635–643.
6. Изменение дисперсности и фазового состава ультрадисперсных порошков нитрида кремния / Я. А. Крыль, А. А. Исаков, С. А. Артемюк, В. В. Чередниченко // Порошковая металлургия. – 1993. – № 3. – С. 8–13.

7. Крыль Я. А., Кайдаш О. Н., Павлова Е. Ю. Некоторые физико-химические и технологические свойства порошков нитрида кремния // Сверхтвердые материалы. – 1993. – № 3. – С. 23–30.
8. Золотухин А. В. Метод и прибор синхронного ДТА / ДСК для исследования и контроля материалов в диапазоне температур 300-2100 К // Сверхтвердые матер. – 1996. – № 1. – С. 15–24.
9. Fine-Grained Silicon Nitride Ceramic Prepared from β -Powder / M. Mitomo, H. Hiroturu, T. Nishimura, Y. Bando // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – **80**, N 1. – P. 211–214.
10. Šajgalik P., Dusza J. Preparation and properties of fine Si_3N_4 / Silicon Nitride 93. Key Engineering Materials. – Trans. Tech. Publ., Switzerland, 1994. – **89–91**. – P. 171–174.
11. Hermel W., Herrmann M., Schulz I. Sintering and microstructure of Si_3N_4 -materials // Silicon Nitride 93. Key Engineering Materials. – Trans. Tech. Publ., Switzerland, 1994. – **89–91**. – P. 181–186.
12. Effect of powder characteristics on sintering behavior of silicon nitride / T. Yamada, Y. Kanetsuki, K. Fueda et al. // Silicon Nitride 93. Key Engineering Materials. – Trans. Tech. Publ., Switzerland, 1994. – **89–91**. – P. 177–180.
13. Knutson-Wedel M., Flak L. K. L., Ekström T. Si_3N_4 ceramics formed with different metal oxide additives – control of microstructure and properties / Silicon Nitride 93. Key Engineering Materials. Trans. Tech. Publ., Switzerland, 1994. – **89–91**. – P. 153–158.
14. Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: II, Effect of Yttria and Alumina Additives / E. Y. Sun, P. F. Becher, K. P. Plucknett et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – **81**, N 11. – P. 2831–2840.

Поступила 31.05.12

УДК 621.922.079..678

В. В. Возный, канд. техн. наук., **С. Ф. Студенец**, **В. Е. Мельник**,
В. В. Мельниченко, **А. А. Микищенко**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

СПОСОБЫ УСТРАНЕНИЯ ЭФФЕКТА ПОДРЕЗАНИЯ ПРИ ФОРМООБРАЗОВАНИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИМПЛАНТАТОВ КОЛЕННОГО СУСТАВА

Рассмотрены вопросы, связанные со взаимным расположением инструмента и обрабатываемой детали и изменением их расположения в процессе формообразования поверхности. Установлены закономерности изменения их взаимного расположения и величина подрезания. Для обеспечения точности обработки предложены эффективные способы устранения подрезания.

***Ключевые слова:** формообразование поверхностей, смещение, поворот, подрезание, спираль Архимеда, бедренный элемент, эндопротез коленного сустава.*

Введение

При формообразовании поверхностей сложнопрофильных элементов имплантатов коленного сустава одним из основных факторов, влияющих на точность обработки, является взаимное расположение, как в начальный момент, так и в процессе обработки инструмента и детали.

Следует отметить, что изменение расположения инструмента (взаимное смещение и поворот осей) относительно обрабатываемой детали существенно влияет на точность и качество обрабатываемой поверхности. Так, при формообразовании поверхности бедренного элемента имплантатов коленного сустава инструментом со сферической формой рабочей