

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 666.3:666.3-13

СВОЙСТВА 21R-СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА САМАРИЯ, ПОЛУЧЕННОЙ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

© 2021 г. А. С. Лысенков<sup>а, \*</sup>, Д. Д. Титов<sup>а</sup>, К. А. Ким<sup>а</sup>, М. Д. Мельников<sup>а, b</sup>, Д. В. Гридин<sup>с</sup>, М. Г. Фролова<sup>а</sup>, Н. В. Петракова<sup>а</sup>, С. Н. Ивичева<sup>а</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

<sup>б</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

<sup>с</sup>ООО “Плазмотерм”, ул. Тарутинская, 1, Москва, 121108 Россия

\*e-mail: toxa55@bk.ru

Поступила в редакцию 19.02.2021 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 17.03.2021 г.

Экспериментально изучено уплотнение исходных порошков, прочность при изгибе и микротвердость 21R-сиалоновой керамики, полученной горячим прессованием. Установлено, что спекающая добавка  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  значительно снижает температуру обжига и повышает свойства керамики. Образцы керамики 21R-сиалона без добавки, полученные обжигом при температуре  $1950^\circ\text{C}$ , имеют плотность  $3.01 \text{ г/см}^3$ , прочность при изгибе  $240 \pm 15 \text{ МПа}$ , микротвердость по Виккерсу  $16.2 \pm 0.4 \text{ ГПа}$ ; образцы керамики 21R-сиалона с 2.5 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , обожженные при  $1750^\circ\text{C}$ , характеризуются плотностью  $3.39 \text{ г/см}^3$ , прочностью при изгибе  $315 \pm 16 \text{ МПа}$ , микротвердостью по Виккерсу  $21.9 \pm 0.2 \text{ ГПа}$ . Показано, что  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  в интервале температур  $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$  взаимодействует с 21R-сиалоном с образованием примесных фаз 27R-сиалона и  $\text{SmAlO}_3$ . В образцах после обжига при  $1750^\circ\text{C}$  регистрируются примесные фазы 27R-сиалона и Sm-сиалона ( $\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$ ).

**Ключевые слова:** керамика, 21R-сиалон, механические свойства, горячее прессование, обжиг, спекающая добавка

DOI: 10.31857/S0044457X21080146

ВВЕДЕНИЕ

Сиалоновая ( $\text{SiAlON}$ ) керамика считается материалом с превосходной твердостью, высокой прочностью в диапазоне от комнатной до высоких температур и более высокой химической стабильностью, чем нитрид кремния. Таким образом, сиалоновая керамика имеет более широкое применение: в качестве деталей машин, жаропрочных и износостойких деталей [1, 2]. Благодаря микроструктуре, характерной для самоармированного нитрида кремния, сиалоновая керамика сочетает в себе прочность и улучшенную химическую стабильность, что позволяет ее использовать в первую очередь в качестве режущего инструмента [3–5].

Существует несколько типов сиалона:  $\alpha$ ,  $\beta$ , X, O1, H, R [6–17]. Известны шесть различных фаз сиалона со структурой типа вюрцита  $\text{AlN}$ , а именно: 8N, 15R, 12H, 21R, 27R и 2H $\delta$ , обозначаемых в соответствии с номенклатурой Рамследа [11]. R-сиалоны мало изучены, но в литературе можно найти ссылки на три политипа: 15R ( $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{4+x}\text{O}_x\text{N}_{12-x}$ ), 21R ( $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{8+x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$ ) и 27R ( $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_{10+x}\text{O}_x\text{N}_{20-x}$ ). В большинстве литературных источников R-сиалоны упоминаются

как побочные продукты в процессе синтеза  $\alpha$ - и  $\beta$ -сиалонов или керамических материалов на их основе [16–18]. Наличие политипов сиалона со структурой вюрцита в качестве вторичной фазы позволяет повысить прочность композитной керамики [19].

Согласно недавним работам Мита Бисвас из Центрального института исследований стекла и керамики Индии, посвященным R-сиалонам, этот материал недооценен, так как имеет высокие механические свойства, практически идентичные  $\alpha$ - и  $\beta$ -сиалонам [20, 21]. В работе [12] также особое внимание уделено 21R-сиалону. Однако получить плотную 21R-сиалоновую керамику без использования спекающих добавок невозможно [7, 22].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния спекающей добавки  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  на уплотняемость, фазовый состав и механические свойства 21R-сиалоновой керамики, полученной методом горячего прессования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения образцов керамики использовали исходные порошки 21R-сиалона, получен-

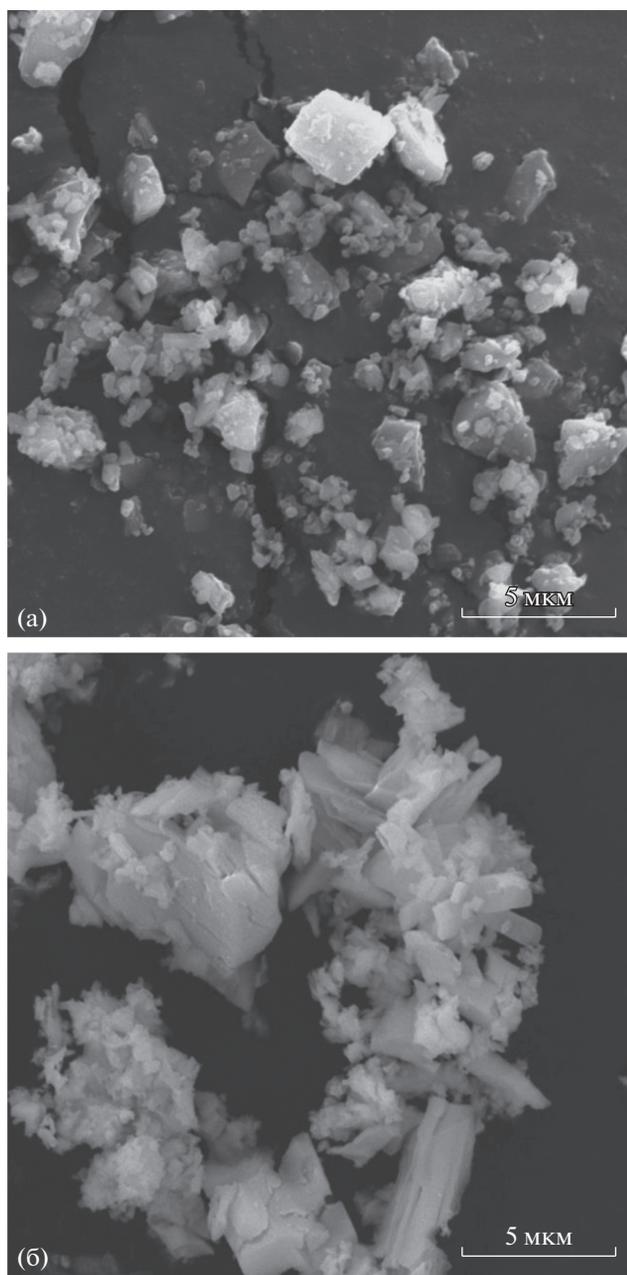


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии порошков: а – 21R-сиалон, б –  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

ного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (ООО «ПЛАТИНА»), и окиси самария  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (ТУ 48-4-189-72). Порошки 21R-сиалона и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  представлены кристаллическими частицами со средним размером 0.1–3 мкм (рис. 1а) и 1–5 мкм соответственно (рис. 1б). Удельная поверхность порошка 21R-сиалона составляет  $12 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Шихту, состоящую из порошка 21R-сиалона с 2.5 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , перемешивали в планетарной мельнице в течение 60 мин в изопропиловом

спирте. В качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония диаметром 5 мм. Высушенную смесь гранулировали через сито № 0063. Перед обжигом из приготовленной шихты методом полусухого прессования формовали образцы в виде дисков диаметром 25 мм. Затем отформованные заготовки обжигали методом горячего прессования в интервале температур 1650–1950°C с изотермической выдержкой 60 мин в потоке азота с максимальным удельным давлением 30 МПа.

Обжиг проводили в печи горячего прессования Thermal Technology Inc. (модель HP20-3560-20) с графитовым нагревателем. Линейные размеры сырцов до температуры 2000°C измеряли на dilatометре (Netzsch Dil 402 C/7). Для определения фазового состава использовали дифрактометр XRD ДРОН-3 ( $\text{CoK}_\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1.79020 \text{ \AA}$ , скорость сканирования  $2\theta = 2 \text{ град/мин}$ ). Фазовый состав образцов определяли с использованием базы данных PDF-2, JCPDS-ICDD (набор 1–2012). Морфологию частиц исходных порошков и микроструктурные особенности керамических образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп Tescan Vega II SBU). Плотность и открытую пористость определяли методом Архимеда по ГОСТ 2409-2014. Испытание на прочность при трехточечном изгибе проводили при помощи разрывной машины Instron 5581. Микротвердость керамических образцов измеряли на приборе Micro-Hardness Tester 401/402 MVD при нагрузке 981 мН с выдержкой 10 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурный интервал проведения обжигов керамики устанавливали по данным dilatометрических исследований подготовленной исходной шихтовой смеси. На рис. 2 показаны кривые непрерывной усадки образцов 21R-сиалона без добавки и с добавкой  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  в интервале температур 20–1800°C. Температура начала усадки 21R-сиалона составляет 1689°C. Спекающая добавка  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  снижает температуру начала усадки до 1465°C. На рисунке видно, что на кривой скорости усадки отмечается второй перегиб при температуре 1675°C, установленный методом экстраполяции. С учетом этого горячее прессование шихты 21R-сиалона с 2.5 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  проводили в диапазоне температур 1650–1800°C с шагом 50°C.

После обжига при соответствующей температуре исследовали микроструктуру, фазовый состав, керамические и механические свойства образцов. На фотографиях шлифов полученных образцов керамики видно, что с повышением температуры обжига 21R-сиалона вследствие рекристаллизации наблюдается увеличение разме-

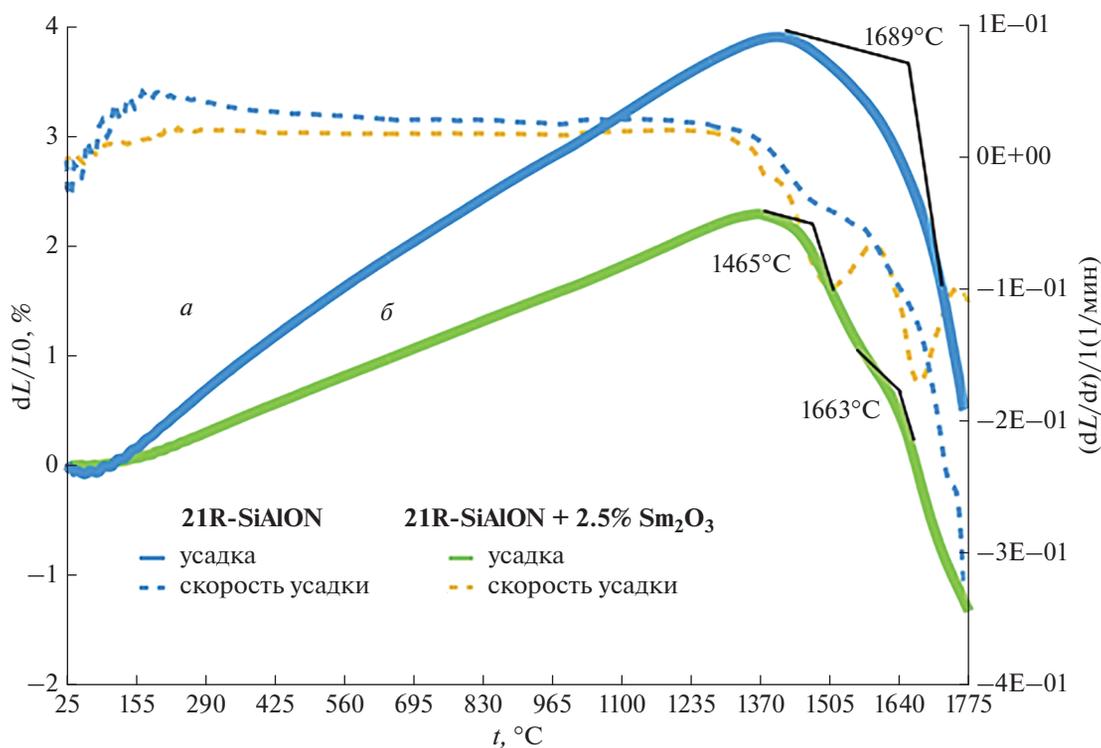


Рис. 2. Кривые непрерывной усадки сырцов: *a* – 21R-сиалон, *б* – 21R-сиалон с 2.5 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

ров кристаллов (рис. 3). Так, после обжига при температуре  $1650^\circ\text{C}$  средний размер кристаллов составляет 1–2 мкм с единичными кристаллами размером до 5 мкм (рис. 3а), а после обжига при температуре  $1850^\circ\text{C}$  средний размер кристаллов возрастает до 8–10 мкм (рис. 3б). Можно отметить, что даже при температуре обжига  $1800^\circ\text{C}$  плотная керамика 21R-сиалона не была получена [20]. Для установления влияния более высоких температур на плотность керамических образцов обжига проводили в диапазоне температур  $1850$ – $1950^\circ\text{C}$ . С повышением температуры обжига плотность керамики увеличивается (рис. 4, кривая *a*), как и размер кристаллов (рис. 3в), величина закрытой пористости уменьшается. При этом даже после обжига при  $950^\circ\text{C}$  плотность керамических образцов составляла  $3.01 \text{ г/см}^3$  (рис. 4, кривая *a*). Рентгенографическая плотность 21R-сиалона равна  $3.349 \text{ г/см}^3$  [12]. Наличие в исходной шихте  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  позволяет уплотнить керамику уже при температуре обжига  $1650^\circ\text{C}$  (рис. 4, кривая *б*). Оксид самария распределяется по границам зерен 21R-сиалона, способствует спеканию и препятствует активной рекристаллизации зерен исходного порошка (рис. 3г).

На рис. 5 приведены дифрактограммы керамических образцов 21R-сиалона с  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , обожженных в интервале температур  $1600$ – $1750^\circ\text{C}$ . На рент-

генограммах видно, что основной фазой у образцов, обожженных при температурах  $1600$ – $1700^\circ\text{C}$ , является 21R-сиалон. На рис. 5 отмечены также дифракционные максимумы для фаз  $\text{SmAlO}_3$  и 27R-сиалона, которые не накладываются на дифракционные максимумы 21R-сиалона. Таким образом, данные РФА свидетельствуют о взаимодействии добавки  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  с 21R-сиалоном с образованием вторичных фаз –  $\text{SmAlO}_3$  и 27R-сиалона ( $\text{Si}_3\text{Al}_7\text{O}_3\text{N}_9$ ). Присутствие фазы 27R-сиалона вследствие взаимодействия 21R-сиалона с  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , очевидно, связано с тем, что составы обоих R-политипов близки друг к другу и небольшое изменение состава приводит к образованию второго политипа. При увеличении температуры обжига до  $1750^\circ\text{C}$   $\text{SmAlO}_3$  взаимодействует либо с 21R-сиалоном, либо с 27R-сиалоном с образованием более сложного по составу Sm-содержащего  $\alpha$ -сиалона ( $\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$ ).

На рис. 6 и 7 представлены зависимости прочности при изгибе и микротвердости керамических образцов от температуры обжига. Значение плотности керамики с  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  практически выходит на плато при температуре обжига  $1650^\circ\text{C}$  (рис. 4, кривая *б*). При этом прочность и микротвердость увеличиваются с повышением температуры (рис. 6, кривая *б*; 7, кривая *б*). Можно предполо-

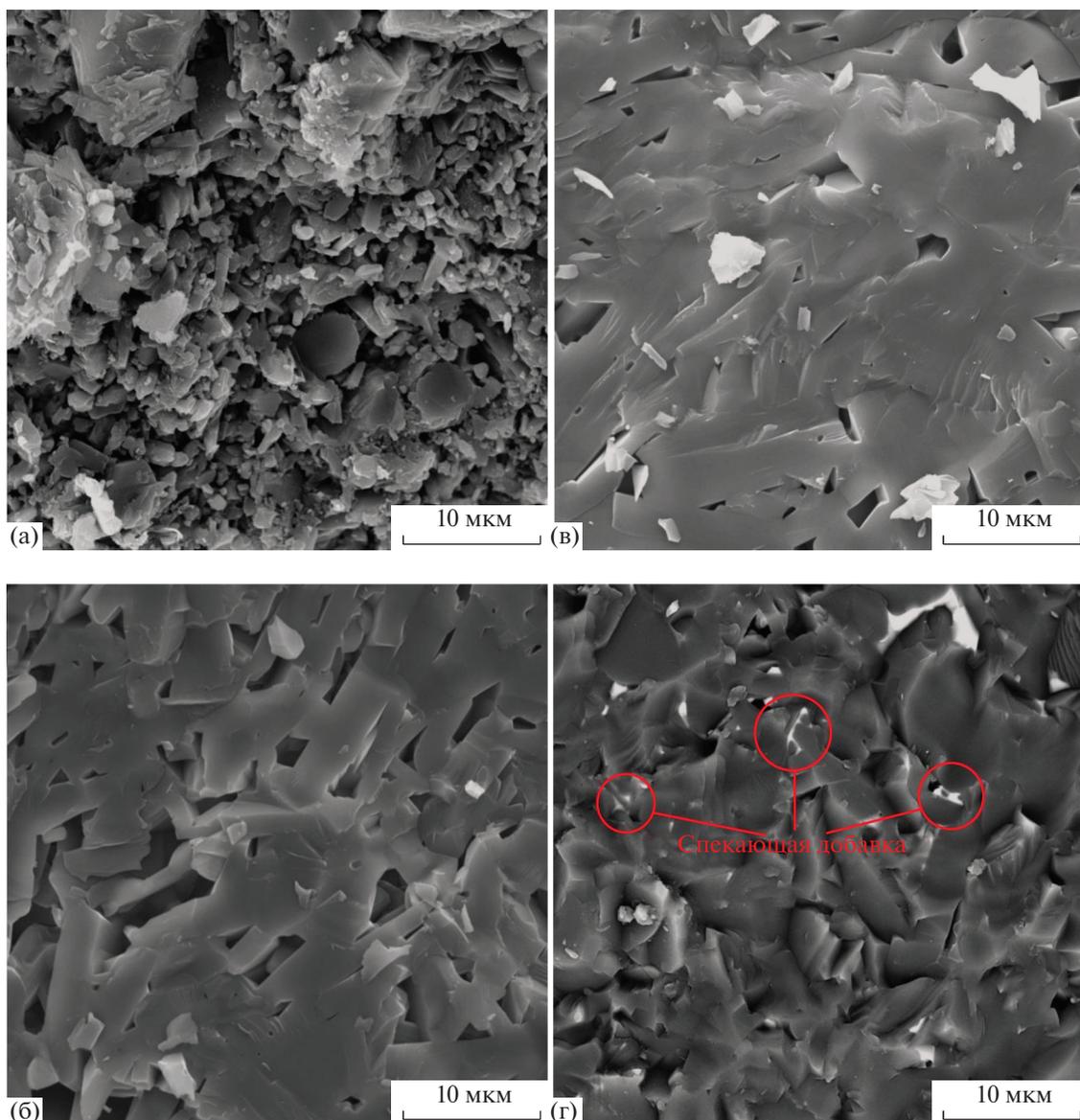


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии 21R-сиалоновой керамики, полученной при 1650 (а), 1850 (б), 1950 (в) и 1650°C (г) с добавкой 2.5 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

жить, что при повышении температуры обжига до 1700°C оксидная спекающая добавка  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  вследствие взаимодействия более равномерно распределяется по поверхности частиц 21R-сиалона, кроме того, изменяется фазовый состав межзеренных прослоек. Образующийся при температуре обжига 1750°C Sm-сиалон ( $\text{Sm}_3\text{Si}_{2.5}\text{Al}_{3.5}\text{O}_{12.5}\text{N}_{1.5}$ ), по-видимому, упрочняет межзеренные связи и повышает прочность при изгибе и микротвердость керамических образцов 21R-сиалона.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом горячего прессования выполнены эксперименты по получению керамики 21R-сиа-

лона из шихты без использования спекающих добавок и с добавкой  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . После обжига при температуре 1950°C получена 21R-сиалонная керамика со следующими свойствами: плотность 3.01 г/см<sup>3</sup>, прочность при изгибе  $240 \pm 15$  МПа, микротвердость по Виккерсу  $16.2 \pm 0.4$  ГПа. Установлено, что использование в качестве спекающей добавки  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (2.5 мас. % в исходной шихте) позволяет значительно понизить температуру спекания. Керамические образцы после обжига при температуре 1600°C имеют плотность 3.13 г/см<sup>3</sup>, прочность при изгибе  $255 \pm 13$  МПа, микротвердость по Виккерсу  $17.5 \pm 0.3$  ГПа. Показано, что в интервале температур 1600–1750°C добавка  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  взаимодействует с 21R-сиалоном с

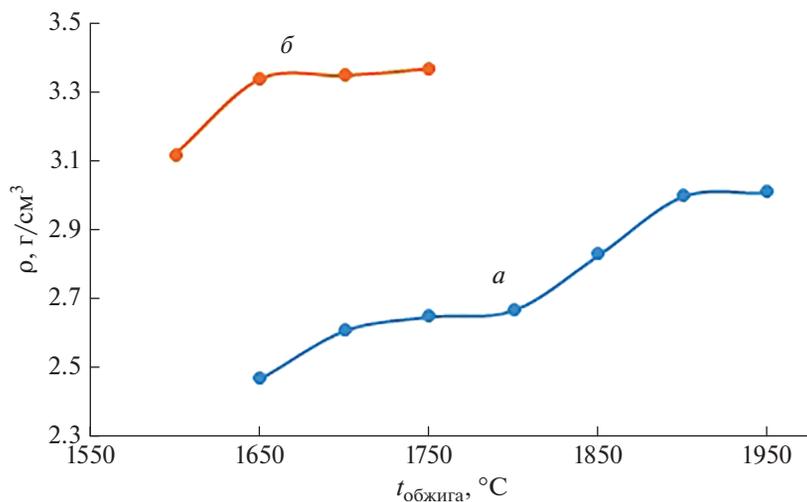


Рис. 4. Зависимость плотности керамики от температуры обжига: *a* – 21R-сиалон; *б* – 21R-сиалон с 2.5 мас. % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

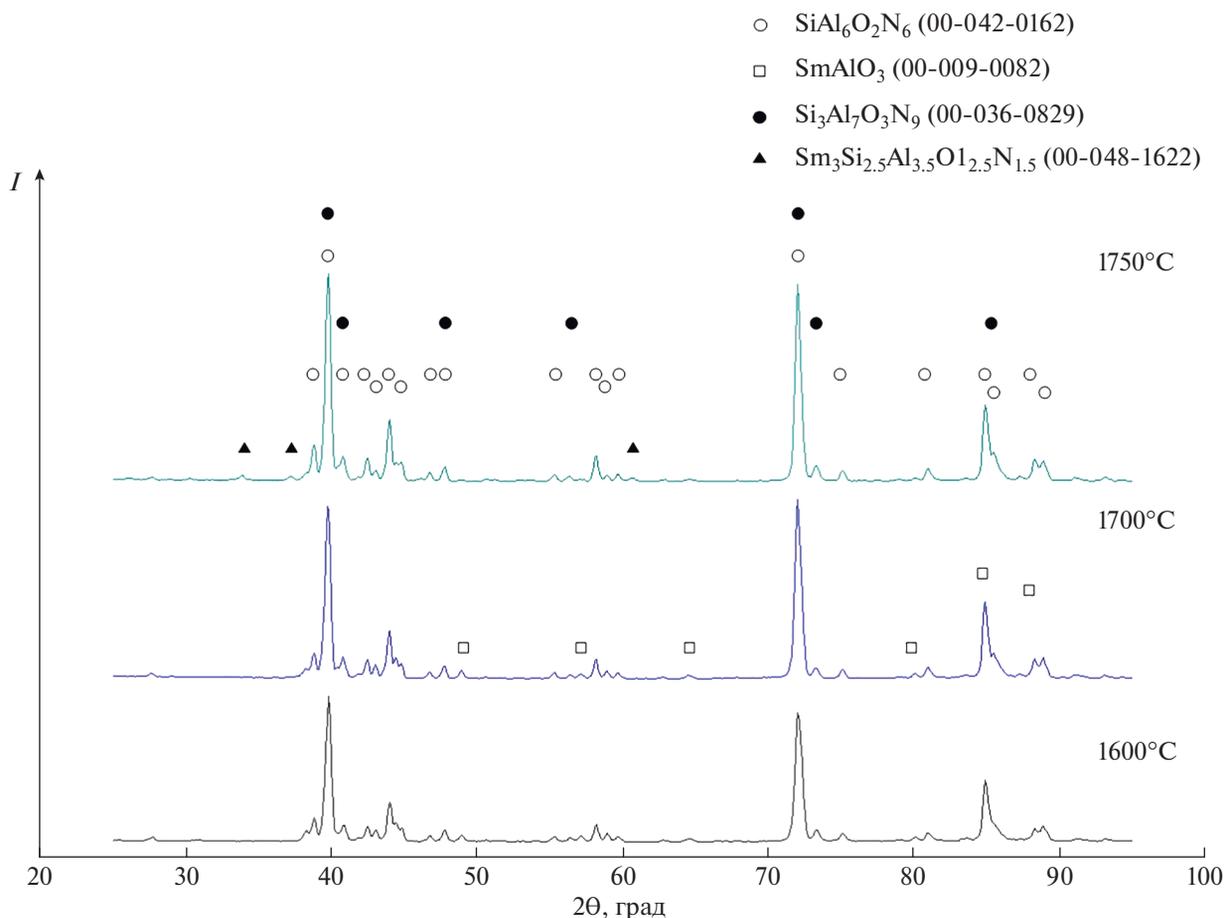
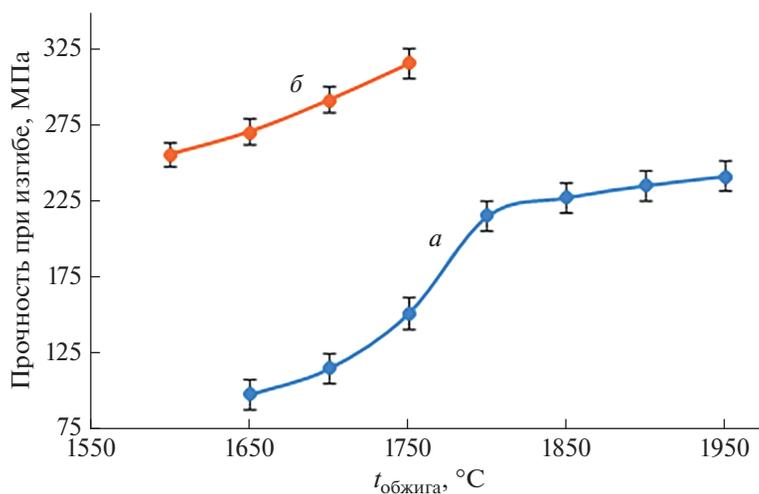


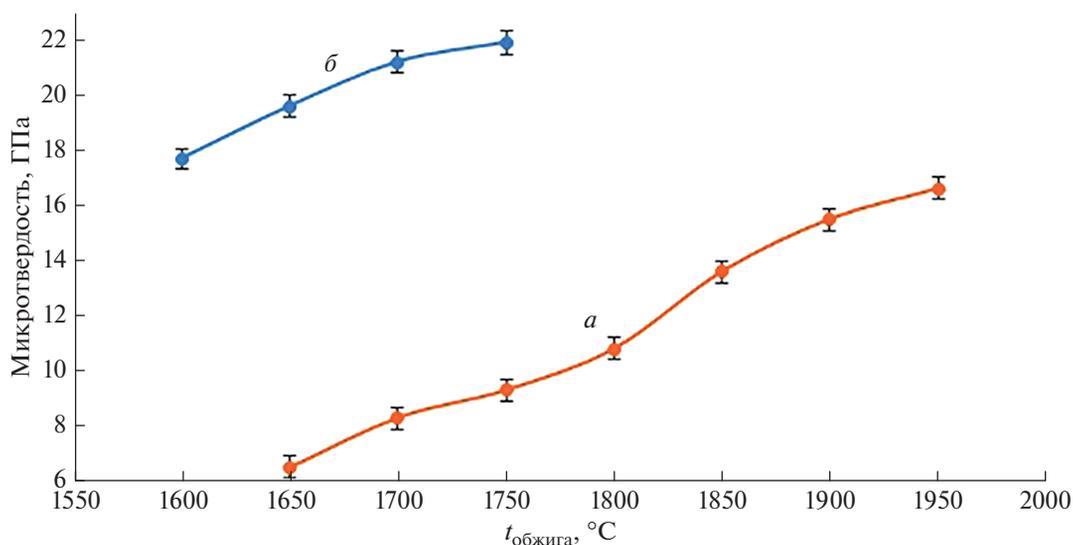
Рис. 5. Данные РФА керамических образцов 21R-сиалона с 2.5 мас. % Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обожженных при разных температурах.

образованием в качестве примесных фаз 27R-сиалона и SmAlO<sub>3</sub>. При повышении температуры обжига до 1750°C в образцах керамики помимо

основной фазы 21R-сиалона регистрируются примесные фазы 27R-сиалона и Sm-сиалона (Sm<sub>3</sub>Si<sub>2.5</sub>Al<sub>3.5</sub>O<sub>12.5</sub>N<sub>1.5</sub>). Керамические образцы



**Рис. 6.** Зависимость прочности керамики при изгибе от температуры обжига: *a* – 21R-сиалон; *б* – 21R-сиалон с 2.5 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .



**Рис. 7.** Зависимость микротвердости по Виккерсу керамики от температуры обжига: *a* – 21R-сиалон; *б* – 21R-сиалон с 2.5 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

21R-сиалона, полученные методом горячего прессования при температуре 1750°C из шихты, содержащей 2.5 мас. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , имеют плотность 3.39 г/см<sup>3</sup>, прочность при изгибе  $315 \pm 16$  МПа, микротвердость по Виккерсу  $21.9 \pm 0.2$  ГПа.

#### ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Статья публикуется по итогам Шестого Междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23–26 ноября 2020 г., <https://n-materials.ru>.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00455а). Методическая часть (рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, измерение микротвердости по Виккерсу и прочности при изгибе) выполнена в рамках государственного задания № 075-00328-21-00.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Izhevskiy V.A., Genova L.A., Bressiani J.C. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 13. P. 2275. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(00)00039-X)*

2. Yamada T., Yamao T., Sakata S. // Key Eng. Mater. 2007. V. 352. P. 173.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.352.173>
3. Sun J., Huang S., Ding H. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 2. P. 1621.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.134>
4. Bitterlich B., Bitsch S., Friederich K. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 5. P. 989.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.003>
5. Çelik A., Lazoglu I., Kara A. et al. // Wear. 2015. V. 338. P. 11.  
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.05.009>
6. Jack K.H. // Met. Tech. 1982. V. 9. № 1. P. 297.  
<https://doi.org/10.1179/030716982803285639>
7. Rosenflanz A. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1999. V. 4. № 5. P. 453.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(00\)00004-8](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(00)00004-8)
8. Li Q., Yang Z., Zhong J. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. № 4. P. 934.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.12.035>
9. Kargin Y.F., Lysenkov A.S., Ivicheva S.N. et al. // Inorg. Mater. 2010. V. 46. № 7. P. 799.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168510070204>
10. Li H.X., Sun W.Y., Yan D.S. // J. Eur. Ceram. Soc. 1995. V. 15. № 7. P. 697.  
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(95\)00038-V](https://doi.org/10.1016/0955-2219(95)00038-V)
11. Jack K.H. // J. Mater. Sci. 1976. V. 11. № 6. P. 1135.  
<https://doi.org/10.1007/BF02396649>
12. Wang P.L., Sun W.Y., Yan D.S. // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20. № 1. P. 23.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00090-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00090-4)
13. Ivicheva S.N., Lysenkov A.S., Ovsyannikov N.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. P. 012084.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012084>
14. Ivicheva S.N., Klimashin A.A., Ovsyannikov N.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012112.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012112>
15. Ivicheva S.N., Ovsyannikov N.A., Lysenkov A.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1820.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023620120050>
16. Falk L.K.L., Shen Z.J., Ekström T. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. № 9. P. 1099.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00218-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00218-X)
17. Bandyopadhyay S. // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. V. 17. № 7. P. 929.  
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(96\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(96)00120-3)
18. Calloch P., Brown I.W., MacKenzie K. et al. // Ceram. Int. 2016. V. 42. № 2. P. 2330.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.029>
19. Huang Z., Wu L. Phase Equilibria Diagrams of High-Temperature Non-oxide Ceramics. Singapore: Springer, 2018. 166 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-981-13-0463-7>
20. Biswas M., Sarkar S., Bandyopadhyay S. // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 15. P. 18703.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.099>
21. Biswas M., Bandyopadhyay S., Bhattacharya D. // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 243. P. 122617.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122617>
22. Lysenkov A.S., Stolbova M.O., Titov D.D. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 848. P. 012052.  
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012052>