

УДК 666.7

*Д.А. Забелин¹, А.С. Чайникова¹, А.А. Качаев¹, И.В. Осин¹, Д.В. Гращенко¹***СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ
ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ (AlON), ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ
ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-13-19

Синтезирована керамика на основе оксинитрида алюминия (AlON) методом искрового плазменного спекания (ИПС). Установлено, что снижение размера частиц исходных порошков приводит к интенсификации процесса фазообразования AlON и повышению физико-механических свойств керамики. Показано, что введение спекающей добавки Y_2O_3 способствует более полному превращению исходных компонентов в γ -AlON за счет образования жидкой фазы на границах зерен. Выявлено, что повышение температуры искрового плазменного спекания с 1600 до 1700°C приводит к снижению значений плотности и физико-механических свойств керамики на основе оксинитрида алюминия.

Ключевые слова: оксинитрид алюминия, прозрачная керамика, искровое плазменное спекание, микротвердость, трещиностойкость, оксинитридная керамика.

*D.A. Zabelin¹, A.S. Chaynikova¹, A.A. Kachaev¹, I.V. Osin¹, D.V. Grashchenkov¹***SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF CERAMICS
BASED ON ALUMINIUM OXYNITRIDE (AlON),
OBTAINED BY THE METHOD OF SPARK PLASMA SINTERING**

Ceramics based on aluminum oxynitride (AlON) by the method of spark plasma sintering (SPS) were synthesized. It has been established that a decrease in the particle size of the initial powders leads to an intensification of the AlON phase formation process and an increase in the physico-mechanical properties of ceramics. It is shown that the introduction of sintering additive Y_2O_3 contributes to a more complete transformation of the initial components into the AlON phase due to the formation of a liquid phase at the grain boundaries. It was revealed that an increase in the sintering temperature by the SPS method from 1600 to 1700°C leads to a decrease in the values of density and physico-mechanical properties of ceramics based on aluminium oxynitride.

Keywords: aluminum oxynitride, transparent ceramics, spark plasma sintering, microhardness, crack resistance, oxynitride ceramics.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время в ВИАМ уделяется особое внимание керамическим и стекло-керамическим материалам [1, 2]. Керамика и материалы на ее основе, благодаря специфическим особенностям ковалентных связей, обладают рядом свойств, превосходящих таковые у других материалов, такие как высокая износостойкость и малая плотность [3–8]. Среди прозрачных керамических материалов особое внимание у специалистов вызывает керамика на основе оксинитрида алюминия (AlON), которая представляет собой материал с основной фазой γ -AlON кубической сингонии, имеющий общую

формулу $Al_{(64+x)/3}O_{(32-x)}N_x$, где $0 < x < 8$. При значении $x=5$ общая формула принимает вид $Al_{23}O_{27}N_5$ и характеризует наиболее устойчивый твердый раствор, плавящийся без разложения при температуре 2165°C [9].

Важным требованием для керамического материала является способность противостоять менее предсказуемым негативным эффектам, которые могут возникнуть под воздействием внешних факторов во время эксплуатации [10]. Обзор научных и патентных данных свидетельствует о перспективности применения оксинитрида алюминия в качестве ударопрочных окон различного функционального назначения [11, 12]. Это связано с тем, что свойства керамики AlON близки к свойствам монокристаллического сапфира [13]. Прозрачная керамика на основе AlON производится компанией Surmet (США) в промышленных масштабах [14]. Однако в России ведутся лишь исследования, направленные на разработку технологии ее получения. При этом синтез оксинитридной керамики такими традиционными методами, как спекание без приложения давления, горячее прессование и горячее изостатическое прессование требует длительной выдержки при высоких температурах. В связи с этим исследования, направленные на разработку энергоэффективного метода получения керамики AlON продолжают оставаться актуальными.

Керамика на основе оксинитрида алюминия имеет высокую температуру спекания, которая обуславливает ускоренный износ оборудования и повышенный расход электроэнергии. Кроме того, высокая температура спекания приводит к интенсивной рекристаллизации, а также к образованию внутрикристаллической и межкристаллической пористости и, как следствие, к уменьшению прочности. Одним из способов снижения температуры спекания керамики на основе AlON является введение оксидных спекающих добавок, которые способствуют образованию жидкой фазы на границах зерен. По данным научно-технической патентной литературы, это может быть Y_2O_3 [13, 14]. Так, в работе [13] показано, что для достижения высокого значения относительной плотности необходимо введение в состав оксинитридной керамики 0,6% (по массе) Y_2O_3 . В работе [14] показано, что Y^{3+} повышает подвижность границ зерен благодаря образованию жидкой фазы $Y_2O_3-Al_2O_3$ на границах зерен, которая значительно увеличивает интенсивность массопереноса в ходе процесса спекания. В то же время авторы работы [13] утверждают, что увеличение содержания Y_2O_3 способствует уменьшению размеров зерен, поскольку большее количество Y_2O_3 взаимодействует с Al_2O_3 , образуя фазу YAG, которая уменьшает подвижность границ зерен. При изучении зависимости энергии активации спекания от содержания Y_2O_3 обнаружено, что при его концентрации, равной ~0,6% (по массе), значение энергетического барьера, который необходимо преодолеть для активации процесса массопереноса, минимально, что означает более легкий процесс спекания [14]. Следует отметить, что механизм влияния оксида иттрия на процесс кристаллизации AlON до сих пор до конца не изучен. Другим возможным способом снижения температуры спекания является применение метода искрового плазменного спекания (ИПС) [14–16]. Искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering – SPS) также известно как «технология спекания в электрическом поле» (Field Assisted Sintering Technology – FAST) – это новая, инновационная технология спекания, которая все больше применяется при получении различных материалов – например, наноструктурных керамических материалов. Основа процесса – модифицированный метод горячего прессования, при котором электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. С помощью импульсного электротока и так называемого «эффекта плазмы искрового разряда» достигается очень быстрый нагрев и относительно малая продолжительность процесса спекания. Это позволяет предотвратить рост зерна и достигнуть равновесного состояния, что открывает возможности для создания новых материалов с ранее недоступными композициями и свойствами, материалов с субмикронным или наноразмерным зерном, а также композитов с уникальными

и необычными композициями. Фундаментальные теоретические основы искрового плазменного спекания исходят из того, что импульсы тока, проходя через форму, вызывают частичный нагрев межзеренных границ исходного порошка и создают электрическое поле с эффектом плазмы. Известно, что в методе горячего прессования между центром и поверхностью заготовки существует значительный температурный градиент, когда тепловая энергия сообщается материалу от нагревателя к матрице, особенно при большом объеме заготовок. Именно поэтому возможности горячего прессования крупногабаритных изделий ограничены из-за высокой вероятности получения неоднородного материала и, соответственно, свойств. Кроме того, цикл горячего прессования занимает относительно большое время, поскольку приложение давления можно осуществлять только после определенной выдержки, необходимой для выравнивания температуры заготовки. Оба этих недостатка горячего прессования: риск неоднородности изделия и большая длительность цикла, могут быть успешно преодолены с помощью метода ИПС [16]. Кроме того, важным преимуществом метода искрового плазменного спекания является возможность изготовления изделий в виде сложнопрофильных конструкций [15].

Таким образом, целью данной работы является синтез керамических материалов на основе оксинитрида алюминия методом ИПС и изучение влияния гранулометрического состава исходных порошков, введения спекающей добавки Y_2O_3 и условий синтеза на процессы их спекания, фазообразования и физико-механические свойства.

Материалы и методы

В качестве исходных компонентов для получения керамики $AlON$ использовали промышленные микронные и субмикронные порошки AlN и $\alpha-Al_2O_3$ (фирма «ПЛАЗМОТЕРМ», Москва). Порошки смешивали в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу $\gamma-AlON$ согласно диаграмме состояния системы $AlN-Al_2O_3$ [17]. Исходя из данных научных публикаций, в качестве спекающей добавки в состав образцов вводили Y_2O_3 [13]. Для сравнения получали керамику на основе оксинитрида алюминия без спекающей добавки.

Исходные порошки AlN , $\alpha-Al_2O_3$ и Y_2O_3 подвергали дезагрегации с применением ультразвука с последующим перемешиванием в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта. Изучение морфологии исходных порошков, а также микроструктуры образцов проводили с применением сканирующей электронной микроскопии. Искровое плазменное спекание порошков осуществляли на установке KCE FCT H-HP D 25-SD. Диаметр полученных образцов составил 60 мм. С помощью сверхчувствительного дифрактометра с использованием $Cu K_\alpha$ -излучения и никелевого фильтра на образцах в виде пластин возможно проводить качественный и количественный анализ фазового состава полученной керамики. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах модели GR-200. Определение трещиностойкости и микротвердости осуществляли методом индентирования на приборе Tester HV-1000B с использованием нагрузки на индентор 1000 г.

Результаты и обсуждение

Изучение влияния гранулометрического состава исходных порошков на процессы их спекания, фазообразования и физико-механические свойства керамики $AlON$

С использованием микронных и субмикронных порошков методом ИПС синтезированы образцы керамики с добавкой Y_2O_3 при температуре $1600^\circ C$. Полученные образцы независимо от дисперсности исходных компонентов и химического состава непрозрачны. Для синтезированных образцов проведено изучение их пористости и микротвердости.

Таблица 1

**Физико-механические свойства образцов керамики на основе AlON
из микронных и субмикронных порошков**

Содержание Y_2O_3 , % (по массе)	Гранулометрический состав исходных порошков	Открытая пористость, %	Микротвердость, ГПа
0	Микронный	0,2	21
0,6	Микронный	0	17
0	Субмикронный	1	19
0,6	Субмикронный	0,4	23

Согласно результатам, представленным в табл. 1, порошки микронного размера более предпочтительны для получения керамики с точки зрения завершенности процесса спекания, поскольку они спекаются до более плотного состояния, о чем свидетельствуют меньшие значения их открытой пористости в сравнении с образцами, полученными из субмикронных порошков. Причиной этого может служить высокая склонность к агрегации субмикронных порошков и захват пор внутрь агрегатов. Данная проблема может быть устранена путем оптимизации режима ИПС.

Сравнение значений микротвердости образцов показало, что максимальной твердостью характеризуются образцы, полученные на основе субмикронного порошка со спекающей добавкой. Это может косвенно свидетельствовать о более полном превращении Al_2O_3 и AlN в $AlON$ в процессе ИПС, чему способствовала добавка Y_2O_3 и малый размер частиц в исходных порошках. В то же время образец аналогичного химического состава, но полученный из порошков микронного размера, обладает минимальной микротвердостью.

Изучение образцов методом рентгенофазового анализа (табл. 2) показало, что содержание фазы γ - $AlON$ в образцах практически совпадает, однако структура фазы $AlON$ образца, полученного из субмикронных порошков, более близка к теоретически идеальной ($Al_{23}O_{27}N_5$). Более того, в данном образце отсутствуют примеси карбида вольфрама, образующиеся при измельчении микронных порошков. Поэтому с точки зрения фазового состава необходимо использовать субмикронные порошки в качестве исходных компонентов для получения керамики на основе оксинитрида алюминия, но в то же время следует оптимизировать температурно-временной режим ИПС для завершения взаимодействия AlN с Al_2O_3 с образованием $AlON$.

Таблица 2

Сравнение результатов рентгенофазового анализа керамики AlON с добавкой Y_2O_3

Гранулометрический состав исходных порошков	Содержание кристаллических фаз, % (по массе)						
	$Al_{2,81}O_{3,56}N_{0,44}$	$Al_{2,85}O_{3,45}N_{0,55}$	AlN	WC	C	YAG	Al_2O_3
Микронный	63	–	3	6	2	15	1
Субмикронный	–	58	0	–	–	Следы	2

Таким образом, показано, что использование порошков субмикронного размера является более предпочтительным для синтеза оксинитридной керамики, поэтому дальнейшие исследования проводили с их использованием.

*Изучение влияния введения добавки Y_2O_3 и условий синтеза
на процессы спекания, фазообразования
и физико-механические свойства керамики AlON*

Для изучения влияния химического состава и условий ИПС на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства керамики $AlON$ из смесей субмикронных

порошков изготовлены образцы керамики с добавкой и без добавки Y_2O_3 диаметром 60 мм методом ИПС при температурах 1600, 1700 и 1800°C.

На рис. 1 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) образца, содержащего спекающую добавку Y_2O_3 , синтезированного при температуре 1600°C. Исследование результатов СЭМ показало, что в объеме полученных образцов присутствуют внутрикристаллические и межкристаллические поры размером ~1,5 мкм. Это свидетельствует о незавершенности процесса спекания керамики до начала рекристаллизации, которая приводит к захвату пор внутрь кристаллов.

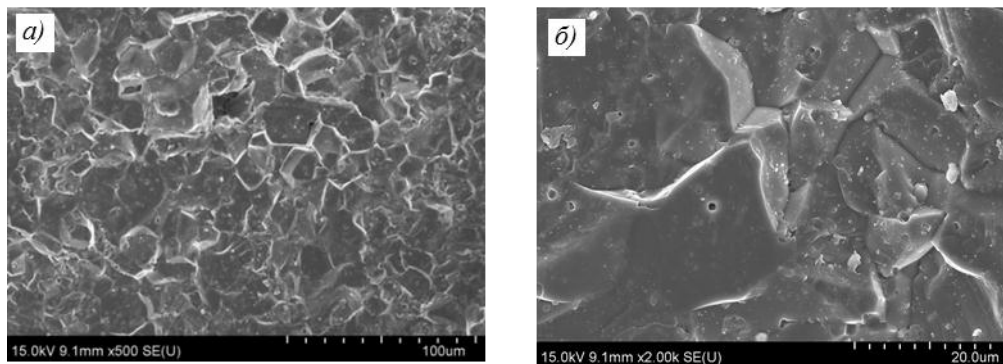


Рис. 1. Результаты СЭМ (*a* – $\times 500$; *b* – $\times 2000$) образца, содержащего Y_2O_3 , полученного методом ИПС при температуре 1600°C

По результатам рентгенофазового анализа синтезированных образцов (рис. 2) установлено, что независимо от содержания Y_2O_3 и температуры искрового плазменного спекания, основной фазой в них является оксинитрид алюминия ($Al_{2,78}O_{3,65}N_{0,35}$, ICDD PDF-2 №01-080-2173). В образце, синтезированном при температуре 1600°C без добавки Y_2O_3 (рис. 2, *a*), присутствуют непрореагировавшие фазы Al_2O_3 и AlN. В образцах, синтезированных при более высоких температурах, присутствуют слабые брэгговские отражения неидентифицируемых фаз, близких по структуре к фазам Al_2O_3 и AlN.

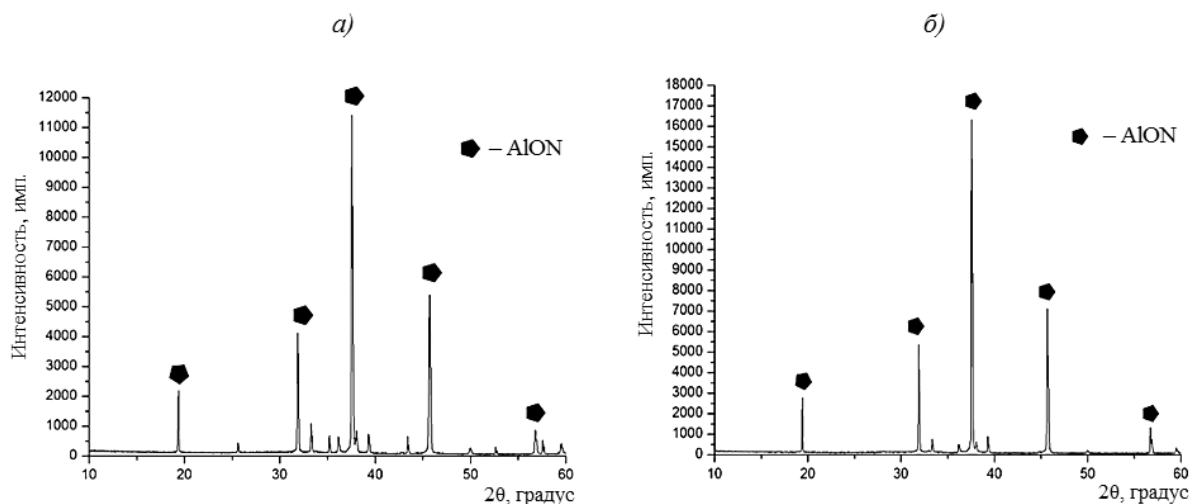


Рис. 2. Рентгенограммы образцов, полученных методом ИПС с выдержкой при температуре 1600°C без спекающей добавки (*a*) и с добавкой Y_2O_3 (*b*)

Показано, что введение Y_2O_3 приводит к увеличению содержания фазы AlON в керамике. Об этом можно судить по более высоким значениям интенсивности пиков, соответствующих фазе γ -AlON, на рентгенограммах образцов, содержащих спекающую

добавку (рис. 2, б). Полученные результаты согласуются с данными работ [17, 18], в которых показано, что Y_2O_3 способствует интенсивной кристаллизации оксинитрида алюминия благодаря образованию жидкой фазы на границах зерен.

Результаты изучения физико-механических свойств синтезированных образцов керамики AlON представлены в табл. 3. Установлено, что образцы, содержащие спекающую добавку Y_2O_3 , характеризуются меньшей открытой пористостью (P_o), более высокими кажущейся и относительной плотностью ($\rho_{\text{каж}}$ и $\rho_{\text{отн}}$ соответственно), а также трещиностойкостью (K_{1c}). Максимальные значения относительной плотности и трещиностойкости получены для образцов, синтезированных при температуре 1600°C с выдержкой в течение 60 мин, составляют 99,7% и 3,79 МПа $\sqrt{м}$ соответственно и превосходят научно-технические литературные данные [13]. Повышение температуры обработки керамики до 1700°C приводит к снижению значений данных характеристик. Это может быть обусловлено большим размером зерен AlON, образовавшихся в процессе ИПС при более высоких температурах.

Таблица 3

Физико-механические свойства керамики на основе AlON с добавкой Y_2O_3 , синтезированной методом ИПС при различных температурно-временных условиях

Условный номер образца	Содержание Y_2O_3 , % (по массе)	Режим ИПС	P_o , %	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	K_{1c} , МПа $\sqrt{м}$	HV, ГПа
1	0	1600°C, 30 мин	0,2	3,64	98,4	3,6	17
2	0,6		0,1	3,67	99,2	3,7	17
3	0,6	1600°C, 60 мин	0,1	3,67	99,7	3,79	17
4	0	1700°C, 30 мин	0,8	3,61	97,6	3,5	17
5	0,6		0,1	3,66	98,9	3,5	17
6	0,6	1700°C, 60 мин	0,1	3,69	100	3,1	16
7	0,6	1800°C, 60 мин	Растекание образца				
Ссылка [11]	0,6	1600°C	–	–	99,2	3,7	17

Микротвердость по Виккерсу (HV) всех образцов одинакова и не зависит от их состава и условий синтеза. Не удалось измерить свойства образцов, синтезированных при 1800°C, поскольку произошло их полное растекание. Таким образом, выявлена оптимальная температура спекания керамики AlON, которая составляет 1600°C, и ее необходимо использовать для проведения дальнейших исследований.

Заключения

При проведении исследований синтезированы керамические материалы на основе оксинитрида алюминия методом ИПС и изучено влияние гранулометрического состава исходных порошков, введения спекающей добавки Y_2O_3 и условий синтеза на процессы их спекания, фазообразования и физико-механические свойства.

Установлено, что снижение размера частиц исходных порошков с микронного до субмикронного уровня приводит к интенсификации процесса фазообразования AlON и повышению физико-механических свойств керамики. Показано, что введение спекающей добавки Y_2O_3 способствует более полному превращению исходных компонентов в γ -AlON благодаря образованию жидкой фазы на границах зерен. Выявлена оптимальная температура спекания керамики AlON, которая составляет 1600°C, и ее необходимо использовать для проведения дальнейших исследований. Максимальные значения относительной плотности и трещиностойкости получены для образцов, синтезированных при температуре 1600°C с выдержкой в течение 60 мин, составляют 99,7% и 3,79 МПа $\sqrt{м}$ соответственно и превосходят научно-технические литературные данные [13]. Показано, что повышение температуры ИПС с 1600 до 1700°C приводит к снижению значений плотности и физико-механических свойств керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Материалы для изделия «Буран» – инновационные решения формирования шестого технологического уклада // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. №S1. С. 3–9.
2. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №2 (47). С. 3–14. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14.
3. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С., Севастьянов В.Г. Высокотемпературные конструкционные композиционные материалы на основе стекла и керамики для перспективных изделий авиационной техники // *Стекло и керамика*. 2012. №4. С. 7–11.
4. Каблов Е.Н., Гращенков Д.В., Исаева Н.В., Солнцев С.С. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. №1. С. 20–24.
5. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
6. Гращенков Д.В. Стратегия развития неметаллических материалов, металлических композиционных материалов и теплозащиты // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
7. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // *Интеллект и технологии*. 2016. №2. С. 16–21.
8. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // *Металлы Евразии*. 2010. №2. С. 6–11.
9. McCauley J.W., Patel P., Chen M. AlON: a brief history of its emergence and evolution // *Journal of the European Ceramic Society*. 2009. Vol. 29. No. 2. P. 223–236.
10. Евдокимов С.А., Щеголева Н.Е., Сорокин О.Ю. Керамические материалы в авиационном двигателестроении (обзор) // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2018. №12 (72). Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 22.03.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-12-54-61.
11. Liu X.J., Chen F., Zhang F. Hard transparent AlON ceramic for visible/IR windows // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2013. Vol. 39. P. 38–43.
12. Method of making aluminum oxynitride: US8211356B1; filed 18.07.00; publ. 03.07.12.
13. Wang J., Lin J., Zhang Z., Chen S. Effect of Y_2O_3 and La_2O_3 on the sinterability of γ -AlON transparent ceramics // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. Vol. 35. No. 1. P. 23–28.
14. Li X., Luo J., Zhou Y. Spark plasma sintering behavior of AlON ceramics doped with different concentrations of Y_2O_3 // *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. Vol. 35. No. 7. P. 2027–2032.
15. Ваганова М.Л., Сорокин О.Ю., Осин И.В. Соединение керамических материалов методом искрового плазменного спекания // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 306–317. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-306-317.
16. Кессель Х.У. Технология спекания в электрическом поле: «FAST» (field assisted sintering technology)-новый метод спекания металлических и керамических материалов. URL: <http://www.fct-systeme.de/> (дата обращения: 28.03.2019).
17. Xidong W., Fuming W., Wenchao L. Synthesis, microstructures and properties of γ -aluminum oxynitride // *Materials Science and Engineering: A*. 2003. Vol. 342. No. 1. P. 245–250.
18. Graham E.K., Munly W.C., McCauley J.W. Elastic properties of polycrystalline aluminum oxynitride spinel and their dependence on pressure, temperature, and composition // *Journal of the American Ceramic Society*. 1988. Vol. 71. No. 10. P. 807–812.