

Р. А. АНДРИЕВСКИЙ
И. И. СПИВАК

НИТРИД КРЕМНИЯ и материалы на его основе



**Р. А. АНДРИЕВСКИЙ
И. И. СПИВАК**

**НИТРИД
КРЕМНИЯ
и материалы
на его основе**



МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1984

УДК 661.55

Рецензенты: докт. техн. наук, проф. *В.В.Скороход*,
докт. техн. наук, проф. *М.С.Ковальченко*, канд. техн. наук *Г.В.Трунов*

УДК 661.55

Нитрид кремния и материалы на его основе. Андриевский Р.А., Спивак И.И. М.: Металлургия, 1984. 136 с.

Рассмотрены структура, физические, физико-химические, механические и эксплуатационные свойства нитрида кремния и материалов на его основе. Охарактеризованы основные технологические приемы получения порошков и изделий из Si_3N_4 , а также пленок, покрытий и монокристаллов. Подробно освещены основные области применения этих объектов в качестве конструкционных и инструментальных материалов, а также материалов со специальными электрическими свойствами.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области порошковой металлургии, керамики, высокотемпературного материаловедения, физико-химии твердого тела, компонентов больших интегральных схем. Может быть полезна студентам и аспирантам вузов. Ил. 66. Табл. 28. Библиогр. список: 225 назв.

Ростислав Александрович Андриевский
Илья Иосифович Спивак

НИТРИД КРЕМНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Редактор издательства *М.И.Заславская*
Художественный редактор *Ю.И.Смурыгин*
Технический редактор *Е.К.Астафьева*
Корректор *Н.И.Шефтель*
Обложка художника *А.И.Гофштейна*

ИБ № 2241

Подписано в печать 22.02.84 Т — 07016 Формат бумаги 60 X 90 1/16
Бумага офсетная № 2 Печать офсетная Печ.л. 8,50 Кр.-отт. 8,75
Уч.-изд.л. 10,36 Тираж 1110 экз. Заказ 748 Цена 1 р. 60 к. Изд. № 0599

Набрано в издательстве "Металлургия"
на электронном композере ИБМ 82 оператором *Е.Ю.Ширяевой*

Ордена Трудового Красного Знамени
издательство "Металлургия", 119857, ГСП, Москва, Г-34,
2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
г. Москва, Волочаевская ул., д. 40

А 2605000000 — 074 126 — 84
040 (01) — 84

ПРЕДИСЛОВИЕ

Тугоплавкие соединения, обладая уникальными физико-механическими свойствами — высокими показателями температуры плавления, твердости, прочности, упругих постоянных, широким спектром электрических и других характеристик, являются основой многих современных материалов. Достижения в области создания новых материалов — важная компонента современного научно-технического прогресса — основного звена в повышении эффективности и качества производства, что несомненно отмечалось в решениях партии и правительства.

Из широкой гаммы тугоплавких соединений можно выделить несколько фаз (WC , TiC , SiC , BN , Si_3N_4 и др.), которые, с одной стороны, изучены в относительно большей мере, а с другой стороны, поражают разнообразием и широтой использования. Нитрид кремния в этом ряду занимает достойное место благодаря уникально низкому температурному коэффициенту линейного расширения, высокой окислостойкости, твердости, полупроводниковым и диэлектрическим характеристикам, невысокой плотности. Наконец, недифицитность исходного сырья для синтеза — тоже немаловажный фактор, обуславливающий повышенное внимание к нитридокремниевым материалам. Материал для лопаток перспективных газотурбинных установок, компонент систем типа МНОП (металл — нитрид — оксид — полупроводник) в кило- и мегабитных интегральных схемах, многообещающий инструментальный и антифрикционный материал, высокотемпературный диэлектрик — вот далеко не полный перечень направлений, где нитрид кремния зарекомендовал себя с лучшей стороны. Все это вызвало в последние 10 — 15 лет множество публикаций по этому вопросу. Здесь нужно прежде всего отметить монографию Г.В.Самсонова [1], а также ряд сборников, монографий, обзоров, библиографических указателей [2 — 10], не говоря уже о большом потоке журнальных статей, патентов и пр. В 1976 г. Институт перспективных исследований НАТО провел представительный симпозиум по нитридной керамике, основная часть докладов на котором была посвящена нитриду кремния [2]. Практически ежегодно проводится по несколько симпозиумов, конференций, семинаров, в тематике которых в той или иной степени представлен нитрид кремния — его физико-химия, технология, области применения. Так, на состоявшемся в 1980 г. в Риге семинаре "Методы получения, свойства и области применения нитридов" из 117 докладов около 30 было посвящено нитриду кремния.

О темпах роста публикаций по нитриду кремния можно судить хотя бы по числу рефератов, относящихся к этому вопросу и публикуемых в разделе "Силикатные материалы" РЖ "Химия". Если в 1970 г. было опубликовано всего 17 рефератов, то в 1980 г. это количество увеличилось более чем в 10 раз и составило около 200, из них более половины приходилось на патенты и авторские свидетельства. При этом следует, конечно, иметь в виду, что в РЖ "Химия" реферируется далеко не вся литература, относящаяся к Si_3N_4 (например, здесь слабо представлены источники, относящиеся к полупроводниковой электронике). Интен-

сивный интерес к этому соединению проявляется не только в многочисленных публикациях, но и в попытке создания библиографии, посвященной, правда, не всем аспектам проблемы. По данным работы [10], с 1961 по 1978 г. по нитридокремниевым конструкционным материалам было опубликовано 1386 источников, из них 533 журнальные статьи, 355 патентов и авторских свидетельств, 277 отчетов, 212 статей в сборниках и трудах конференций, 9 диссертаций.

Библиография в нашей монографии также, естественно, не может претендовать на полноту, из соображений ограниченности объема она выборочна. Подробный информационный анализ этого вопроса — самостоятельная, интересная и актуальная проблема.

Уместно подчеркнуть и широкую географию исследований нитрида кремния — СССР, США, Англия, Франция, ФРГ, Италия, Югославия, Индия, Япония, ПНР, КНР и другие страны. Широким фронтом эти работы ведутся в ряде организаций нашей страны — ИПМ АН УССР, ИСМ АН УССР, ИХФ АН СССР, ИФ СО АН СССР, ИНХ АН ЛатвССР, ИПП АН УССР, МИТХТ, МХТИ, МГУ, ЛТИ и др.

Изучение нитрида кремния и, в частности, опыты по синтезу этого соединения начали проводить 150 лет назад. Детальный обзор и анализ этих работ (вплоть до 50 — 60-х годов нашего столетия) можно найти в монографиях [1, 3]. Эти исследования, конечно, сыграли значительную роль в накоплении информации о Si_3N_4 и послужили своеобразным базисом для всестороннего изучения и технологических разработок на современном уровне. При изложении состояния этого уровня мы стремились акцентировать некоторые нерешенные вопросы с тем, чтобы привлечь к ним внимание исследователей.

При анализе различных аспектов технологии и материаловедения нитридокремниевых материалов авторы старались подчеркнуть их особенности по сравнению с другими тугоплавкими материалами. Специфическая перспективная область применения пленок Si_3N_4 в качестве компонентов больших интегральных схем в монографии затронута в меньшей степени — на этот счет в литературе по полупроводниковой электронике имеются специальные руководства. Основное внимание уделено нитриду кремния как основе конструкционных и инструментальных материалов.

Нитрид кремния как объект исследований и прикладных разработок интересен для специалистов разнообразного профиля — технологов, материаловедов, физиков и химиков твердого тела, конструкторов изделий новой техники и др. Хочется надеяться, что эта монография будет им полезной.

Все пожелания и замечания по существу и характеру изложения будут приняты авторами с благодарностью.

Глава I. ФИЗИКО-ХИМИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Идентификацию нитрида кремния как индивидуального соединения и исследование физических, физико-химических и других свойств последовательно начали проводить лишь в последние 30 — 40 лет, особенно же интенсивно развернулись эти работы в 70-е годы. Своеобразие кристаллической структуры, трудности получения высокочистых и монокристаллических образцов, специфика Si_3N_4 как высокотемпературного соединения — все это обуславливает особенности его исследований.

Нитрид кремния — соединение с ковалентно-ионной связью, что определяет высокие диэлектрические свойства и твердость, низкие подвижность дислокаций и диффузионную подвижность. Своеобразная кристаллическая структура накладывает отпечаток на характер взаимодействия Si_3N_4 с тугоплавкими соединениями и металлами, сказывается на анизотропии некоторых физических свойств. Наконец, небольшой температурный коэффициент линейного расширения и низкая плотность делают нитрид кремния особенно привлекательным в качестве термопрочного и жаропрочного материала с высокими удельными характеристиками.

Ниже проанализированы физико-химические, физические, физико-механические свойства Si_3N_4 как индивидуального соединения — кристаллохимия, электронное строение, термодинамические характеристики, свойства типа проводимости, термические свойства, твердость. Охарактеризованы некоторые диаграммы состояния с участием Si_3N_4 , а также взаимодействие кремния с азотом.

1. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПРИРОДА СВЯЗИ

Особенности структуры нитрида кремния рассмотрены в ряде работ, например [2, с. 109, 141; 11; 12]. Кремний образует с азотом одно химическое соединение Si_3N_4 , существующее в двух различных модификациях: α - и β - Si_3N_4 . Обе модификации кристаллизуются в гексагональной сингонии и имеют одинаковый структурный тип Be_2SiO_4 , силикат бериллия (фенакит). В структуре Si_3N_4 атомы кремния размещены на тех позициях, где в фенаките помещаются атомы бериллия; атомы кисло-

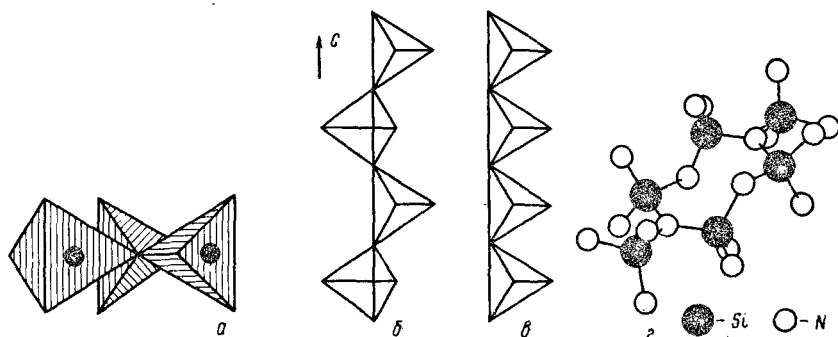


Рис. 1. Структура нитрида кремния [12, 13]:

а — тройки из тетраэдров Si_3N_4 ; б — схема расположения тетраэдров вдоль оси c в α -фазе; в — то же, в β -фазе; з — элементарная ячейка β - Si_3N_4 .

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры и плотность Si_3N_4 [11, 12]

Модификация	Пространственная группа	Период решетки, нм		c/a	Объем элементарной ячейки, нм ³	Длина связи Si—N, нм
		a	c			
α	$P31c$	0,7818	0,5591	0,7151	0,29596	0,1715— 0,1759
β	$P6_3$	0,7595	0,29023	0,3821	0,14498	0,1704— 0,1767

рода замещаются азотными атомами. Как и для многих силикатов, в нитриде кремния основной элемент структуры — тетраэдр, в данном случае SiN_4 . Тройки таких тетраэдров связаны общим атомом азота и расположены под углом около 120° друг к другу. Структуры α - и β - Si_3N_4 отличаются различным расположением тетраэдров по оси c и соответственно неодинаковым количеством формульных единиц в элементарной ячейке. На рис. 1 и в табл. 1 приведена структура нитрида кремния и ее основные параметры:

Тетраэдрический мотив в структуре, как известно, характерен для многих ковалентных веществ (алмаз, плотные модификации нитрида бора, кремний и его карбид, германий и др.); координационный тетраэдр отражает гомеополярную природу связи — образование гибридных sp^3 и sp^2 -связей кремния и азота. Цепочечное расположение тетраэдров делает нитрид кремния изоморфным многим силикатным минералам, у которых основные строительные элементы структуры — тетраэдры типа SiO_4 , AlO_4 , что предопределяет возможность образования сложных фаз типа $(\text{Si}, \text{Al})(\text{O}, \text{N})_4$, формула которых дала название новому классу материалов — сиалоны.

Близость электронного строения атомов азота и кислорода делает возможным содержание в нитриде кремния до 1,5 % O_2 . Существование оксинитрида состава $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$ со структурными вакансиями как в подрешетке кремния, так и в подрешетке азота послужило основанием для предположения о том, что α -модификация Si_3N_4 обусловлена лишь растворением кислорода в нитриде кремния. Однако детальные структурные исследования монокристаллов α - Si_3N_4 , содержащих до 0,05 % O_2 , опровергали это предположение [11], и "примесную" гипотезу происхождения α -фазы Si_3N_4 следует считать неоправданной.

Тем не менее в закономерностях и механизме самого превращения $\alpha \rightarrow \beta$ не все представляется достаточно ясным. Образование Si_3N_4 при азотировании кремния до $\sim 1400^\circ\text{C}$ сопровождается преимущественным появлением α -фазы, при $t \gtrsim 1450^\circ\text{C}$ — β -фазы. Эти температуры не являются строго фиксированными и зависят от технологической предыстории, дефектов биографического происхождения, содержания примесей и пр. Так, нагрев образцов α - Si_3N_4 , полученных газофазным осаждением, не выявил наличия превращения $\alpha \rightarrow \beta$ вплоть до 1800°C , а добавки MgO привели к образованию β -модификации при 1600°C

Размеры ребра тетраэдра, нм	Число формульных единиц в ячейке	Рентгеновская плотность, кг/м ³
0,2712–0,2913	4	3148
0,2774–0,2902	2	3211

[2, с. 141]. Важно также, что наблюдается лишь переход $\alpha \rightarrow \beta$, обратное превращение $\beta \rightarrow \alpha$ не фиксируется.

Неопределенность температуры превращения, как известно, указывает на монокотропный характер, когда температура пересече-

чения кривых энергий Гиббса, относящихся к различным модификациям, находится выше температуры плавления. Модификации Si_3N_4 отличаются расположением тетраэдров SiN_4 по оси c (см. рис. 1), и в этой связи превращение $\alpha \rightarrow \beta$ может быть отнесено к превращениям во второй координационной сфере, когда меняется взаимное расположение групп атомов, а структура внутри групп (тетраэдров) остается неизменной. Механизм такого превращения может быть связан либо со смещением ближайших тетраэдров, либо с разрывом связей. Предполагается, что превращение $\alpha \rightarrow \beta$ осуществляется за счет миграции атомов кремния из заполненных тетраэдров в пустые, что не требует больших смещений и разрыва связей, но зависит от уровня диффузионной подвижности [13].

Наличие монокотропного (однакопавленного) перехода $\alpha \rightarrow \beta$ свидетельствует о большей термодинамической устойчивости β -фазы. В работе [12] сделана попытка оценить разность свободных энергий α - и β -фаз. Считалось, что ковалентная и энтропийная составляющие для обоих модификаций идентичны, а различие связано с неодинаковым молярным объемом и электростатической составляющей энергии решетки. Последняя зависит от расстояния между атомами (длина связи $\text{Si}-\text{Ni}$, см. табл. 1) и от ионности, которую принимали равной 30 %. Расчеты показали, что при комнатной температуре различие в величинах энергий Гиббса составляет около 1,3 % по абсолютной величине для α - и β -фаз. Такая разница определяет возможность сосуществования двух модификаций, но также свидетельствует о большей термодинамической устойчивости β -фазы и о монокотропном характере превращения $\alpha \rightarrow \beta$. Оценки свидетельствовали также, что различие в энтальпии образования α - и β - Si_3N_4 было около 30 кДж/моль. Такого же порядка величины составляют ошибки при экспериментальном определении энтальпии образования Si_3N_4 из опытов по диссоциации [14], поэтому зафиксировать α - и β -модификации Si_3N_4 при изучении термодинамических свойств затруднительно.

Отличительная черта $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения заключается также в том, что его протекание интенсифицируется в присутствии в нитриде кремния оксидных добавок (MgO , Y_2O_3 , Li_2O), приводящих к образованию жидкой фазы при высокой температуре. На рис. 2 показана кинетика $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при горячем прессовании Si_3N_4 – 5 % MgO ($P = 20$ МПа) [15]. Логарифм концентрации остатка α -фазы обратно пропорционален длительности процесса по линейному закону, а энергия

активации при 1550 – 1750°C составила 500 кДж/моль. Степень превращения $\alpha \rightarrow \beta$ оказалась независимой от давления горячего прессования, а константа скорости повышалась по линейному закону с ростом содержания MgO.

Эти особенности превращения в Si_3N_4 дали основание предполагать, что в основе механизма $\alpha \rightarrow \beta$ лежит реакция растворения – осаждения, осуществляемая через жидкую фазу и контролируемая диффузией кремния или азота. Эта реакция является реакцией первого порядка; она во

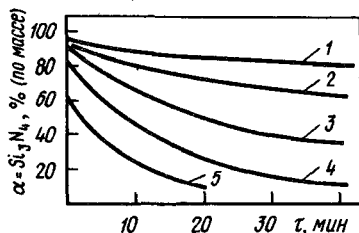


Рис. 2. Кинетика $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при горячем прессовании Si_3N_4 – 5 % MgO:
1 – 1550°C; 2 – 1600; 3 – 1650;
4 – 1700; 5 – 1750°C

многом аналогична процессу уплотнения при горячем прессовании [15]. Интенсификация полиморфных превращений в присутствии жидких растворителей отмечается и для других случаев превращений реконструкционного типа во второй координационной сфере (например, превращение в кремнеземе: кварц – тридимит – кристобалит).

Параметры кристаллической структуры Si_3N_4 (см. табл. 1) соответствуют весьма чистым по примесям монокристаллическим объектам [11, 12]. Известны и другие значения a и c для модификаций нитрида кремния: для α -фазы $a = c = 0,775 \div 0,777$ нм, $c = 0,562 \div 0,564$ нм; для β -фазы $a = 0,759 \div 0,761$ нм; $c = 0,290 \div 0,292$ нм [1 – 6]. Эти вариации периодов решетки обусловлены наличием примесей – кислорода, алюминия, железа, магния и др.

Рентгенофазовый анализ довольно часто используют как средство выявления основных фазовых составляющих в нитридокремниевых материалах: α - и β -модификаций Si_3N_4 , оксинитрида кремния, сиалонных фаз и др. В табл. 2 приведены сведения о параметрах структуры некоторых соединений типа сиалонов, а в табл. 3 – рентгенометрические данные для α -фазы [2, с. 109; 4, 6, 16 – 19].

Ниже приведены рентгенометрические данные для β - Si_3N_4 при температуре получения 1300°C [19]:

hkl	100	110	200	101	210	201
d , нм . . .	0,6663	0,3845	0,3331	0,2720	0,2518	0,2223
J/J_0	36	50	109	100	100	32

Для однозначного определения оксинитрида кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ следует ориентироваться на следующие межплоскостные расстояния и относительные интенсивности рентгеновских рефлексов [20]:

$$d_{110} = 0,468 \text{ нм}, J/J_0 = 80; d_{200} = 0,444 \text{ нм}, J/J_0 = 100;$$

$$d_{002} = 0,242 \text{ нм}, J/J_0 = 80; d_{021} = 0,238 \text{ нм}, J/J_0 = 80.$$

Т а б л и ц а 2. Кристаллическая структура некоторых соединений типа смалонов

Соединение	Сингония	Периоды решетки, нм			β , град	Обозначение
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	—	0,8874	0,5493	0,4849	—	—
$\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{N}_{2-x}\text{O}_1 + x$	$(x \leq 0,4)$	0,889—0,8906	0,5488—0,5529	0,4857—0,4859	—	O'
$\text{Si}_{6-2}\text{Al}_2\text{N}_8-z\text{O}_2$	Гексагональная	0,7715 ($z = 4$)	0,301 ($z = 4$)	—	—	β :
$\text{SiAlO}_2\text{N}, \text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{11}\text{N}_2$ (Si, Al)(N, O) ₄	Моноклинная	0,9728	0,8404	0,9572	108,96	X
	Гексагональная типа вюрцита	0,2988 0,3010 0,3029 0,3048 0,3059 0,3079	— — — — — —	2,302 4,181 3,291 5,719 7,198 0,530	— — — — — —	8H 15R 12H 21R 27R 2H δ
$\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4, (\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4)$	Тетрагональная	0,3114 0,7598	— —	0,4986 0,4908	— —	2H —
$\text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2, (2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O})$	Моноклинная	1,1038	1,0076	0,7552	108,767	J
$\text{Ce}_2\text{Si}_6\text{O}_3\text{N}_8, (\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4)$	"	1,6288	0,4848	0,7853	91,54	—
$\text{Ce}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$	"	0,7946	1,0865	1,1075	110,65	—
$(2\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O})$	"	1,036	1,0865	0,3974	90,3	—
BeSiN_2	Гексагональная типа вюрцита	0,2874	—	0,4674	—	2H

Т а б л и ц а 3. Рентгенометрические данные для α - Si_3N_4
(карточка ASTM, карточка 9 — 250, излучение $\text{CrK}\alpha_1$)

hkl	d , нм	J/J_0	hkl	d , нм	J/J_0
100	0,669	8	222	0,1596	35
101	0,432	50	312	0,1552	2
110	0,388	30	320	0,1542	6
200	0,337	30	213	0,1507	8
201	0,2893	85	321	0,1486	70
002	0,2823	6	303	0,1437	53
102	0,2599	75	411	0,1418	60
210	0,2547	100	004	0,1406	20
211	0,2320	60	104	0,1376	12
112	0,2283	8	322	0,1351	75
300	0,2244	6	500	0,1343	2
202	0,2158	30	313	0,1321	30
301	0,2083	55	501	0,1306	16
220	0,1937	2	412	0,1299	50
212	0,1884	8	330	0,1293	30
310	0,1864	8	420	0,1269	8
103	0,1806	12	421	0,1238	30
311	0,1771	25	214	0,1229	30
302	0,1751	2	502	0,1213	8
203	0,1637	8			

Содержание β -фазы и свободного кремния (с погрешностью 1 — 2 %) в нитриде кремния можно определить измерением интенсивности рентгеновских рефлексов для плоскости (210) в случае β - Si_3N_4 и для плоскостей (111) и (220) для кремния (рис. 3) [21].

Соотношение β - и α -модификаций Si_3N_4 можно оценить из выражения, в которое входят интенсивности двух наиболее сильных линий, расположенных рядом [22]:

$$\beta/\alpha = J_{\beta}(101) + J_{\beta}(210) / J_{\alpha}(102) + J_{\alpha}(210).$$

Для идентификации состава нитридокремниевых материалов эффективно также использование методов микрорентгеноспектрального анализа и рентгеноэлектронной спектроскопии (ЭСХА) [23].

На рис. 4 показано распределение фаз по сечению порошков Si_3N_4 ; практически все зерна имели оксидную (оксинитридную) оболочку; включения SiO_2 и кремния также наблюдались. Метод ЭСХА позволил оценить состав поверхностных

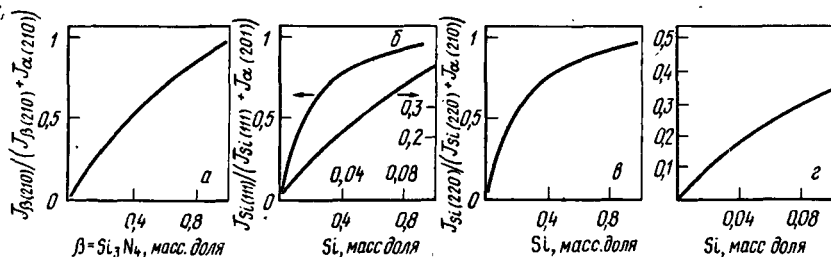


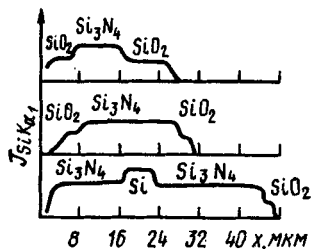
Рис. 3. Влияние содержания β - Si_3N_4 (а) и кремния (б — з) на отношение интенсивностей рентгеновских рефлексов [21]

(4 – 5 нм) слоев, где, кроме оксида (оксинитрида) кремния и кремния, оказалось некоторое количество адсорбированных азота и кислорода.

Общая схема образования фаз в системе $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ при горячем прессовании смесей $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ (1550 – 2000°C) приведена на рис. 5 [2, с. 109]. Значительная область существования β' -фазы (так называемых β' -сиалонов), обладающей кристаллической структурой, подобной $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, обусловлена близостью длин связей $\text{Si}-\text{N}$ ($\sim 0,173$ нм, табл. 1) и $\text{Al}-\text{O}$ (0,175 нм). Вместе с тем для связей $\text{Al}-\text{N}$ и $\text{Si}-\text{O}$ эти величины несколько иные (соответственно 0,187 и 0,162 нм). Состав β' -сиалонов можно записать в виде формулы $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, где $z = 0 \div 4,2$. Например, одну из возможных реакций взаимодействия для $z = 4$ можно записать следующим образом: $4\text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{Al}_2\text{O}_3 =$



Рис. 4. Изменение фазового состава по сечению трех порошковых зерен Si_3N_4 [23]



Подобные β' -сиалону фазы могут образовываться при взаимодействии Si_3N_4 со шпинелями типа MgAl_2O_4 , LiAl_5O_8 и др. Составы и структуры фаз $(\text{Si}, \text{Me})(\text{O}, \text{N})_4$ могут быть разнообразными, некоторые из них приведены в табл. 2. Вюрцитобразные сиалоны, содержащие большие количества алюминия (бериллия, лития и др.), характеризуются наличием политипизма, что проявляется в различном характере чередования слоев вдоль оси c . Буквы H и R (по системе обозначений политипов по Рамсделлу) указывают тип решетки (гексагональной и ромбоэдрической соответственно), а цифры перед буквами – количество слоев в периоде повторяемости. Например, для сиалонов, приведенных в

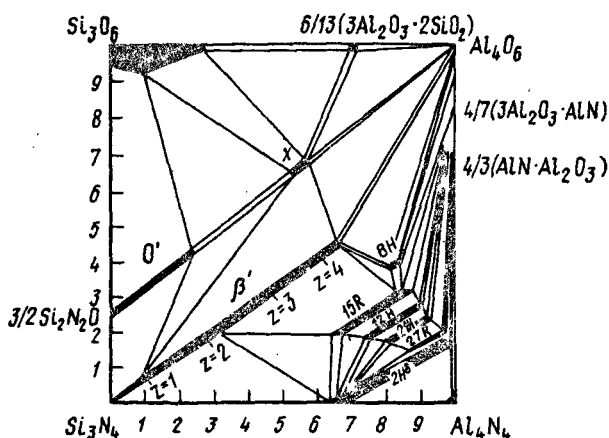


Рис. 5. Схема фазообразования при горячем прессовании смесей $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$

табл. 2, количество слоев составляет 8; 12; 15; 12; 27. В каждом из таких слоев группы R содержится три ромбоздрических блока, а в группе H — два гексагональных блока, соответственно число $Me X$ -слоев в одном блоке составляет 4; 5; 7; 9. Однако один слой каждого блока имеет один дополнительный неметаллический атом и структурная формула в целом имеет вид $Me_m X_{m+1}$, где m — число $Me X$ -слоев. Политип $2H$ соответствует нитриду алюминия, а обозначение $2H^{\delta}$ относится к соединению, структура которого разупорядочена, благодаря наличию дополнительного слоя $Me X_2$.

При обсуждении структуры нитрида кремния и соединений на его основе нужно иметь в виду возможность получения аморфных фаз или стекол. Порошки и пленки из Si_3N_4 в аморфном состоянии могут быть получены как в результате специфических условий азотирования, так и путем газотранспортных реакций (см. ниже). Вместе с тем некоторые из сиалонов и им подобных соединений кристаллизуются как стекла [2, с. 257]. Так, композиция 10 % Si_3N_4 + 90 % (20 MgO + 80 SiO_2) после горячего прессования при $1700^{\circ}C$ аморфизуется на 100 %, последующий нагрев до $1500^{\circ}C$ приводит к постепенному появлению кристаллических фаз типа кристобалита и оксинитрида кремния.

Сиалоны и им подобные соединения, впервые синтезированные и идентифицированные в начале 70-х годов в Англии и Японии (работы Джека, Ояма и сотр.), по структуре и свойствам во многом аналогичны алюмосиликатам [2]. Большое содержание кислорода в сиалонах предопределяет повышение ионности и склонности к образованию стеклообразных фаз.

Для тонких пленок Si_3N_4 (толщиной около 100 нм) характерны специфические структурные особенности — переход из аморфного состояния в кристаллическое, возникновение и исчезновение ближнего порядка, текстура и др. [8, 9].

Хотя ковалентный характер Si_3N_4 благодаря диэлектрическим свойствам и высокой твердости известен давно, но детали электронного строения начали выясняться лишь в последнее время. Так, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определены величины энергий связи $1s$ -электронов азота E_N , кремния и бора E_X , а также соответствующие химические сдвиги энергий связи остовных электронов (ΔE_N , ΔE_X) по сравнению с таковой в чистых элементах [24]. Эти данные, а также аналогичные параметры для металлоподобных и ковалентных нитридов приведены ниже, эВ:

	Si_3N_4	BN (гекс.)	TiN
E_N	397,9	398,4	397,3
ΔE_N ($E_N = 399$ эВ)	-1,1	-0,6	-1,7
E_X	102,1	191,2	456,2
ΔE_X	2,7	3,4	2,1

Анализ этих результатов показывает, что значения E_N в нитридах меньше, чем энергия $1s$ -электронов в молекулярном азоте, но величины энергий связи электронов кремния, бора и титана больше в нитридах, чем

в чистых элементах. Оценка величины E и ΔE дала возможность сделать определенные выводы о донорно-акцепторном характере исследованных объектов: для всех нитридов, и металлоподобных, и ковалентных, предполагается, что азотные атомы имеют небольшой эффективный отрицательный заряд, а кремний, бор и металлы проявляют донорную способность. Вклад ионной составляющей в энергию связи ковалентных кристаллов в литературе отмечался неоднократно. Для карбида кремния и нитрида бора, по данным работ [25, 26], доля ионности оценивается от нескольких процентов до 50 %. Упомянутая ранее доля ионности в Si_3N_4 , принятая в работе [12] равной около 30 %, представляется правдоподобной.

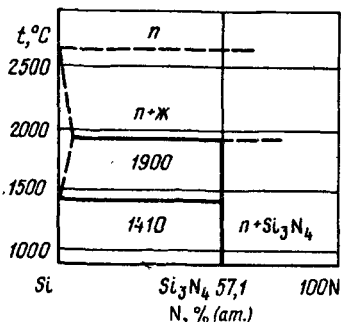
Сложность кристаллической структуры Si_3N_4 , разнообразие углов и длин связи ($\text{N}-\text{Si}-\text{N}$, $d_{\text{Si}-\text{Si}}$, $d_{\text{N}-\text{Si}}$) затрудняют выполнение расчетов энергетического спектра электронов. Практически одновременно появились три работы [27 – 29], в которых расчет электронной структуры Si_3N_4 был предпринят с использованием различных вариантов метода ЛКАО. Ширина запрещенной зоны, определенная этими авторами, составила, эВ: 4,7 [27], 4,3 [28], 4,7 – 6,7 [29], что неплохо совпадает с экспериментальными данными (см. ниже). Оценен также парциальный вклад атомных орбиталей кремния, азота и примесей (водорода, кислорода) в гистограммы плотностей состояний нитрида кремния. Отмечено, что полоса проводимости формируется в основном за счет $3s$ - и $3d$ -орбиталей кремния, а валентная полоса не чувствительна к его $3d$ -орбиталям. Электронная структура Si_3N_4 контролируется в основном локальным ближним порядком, поэтому α - и β -модификации, аморфные фазы имеют практически одинаковую картину плотности состояний; давление (до 2,9 ГПа) также не влияет на изменение электронной структуры [29].

Эффективный заряд азотных атомов оказался равным $-0,83$ (у кислородных атомов кремнезема эффективный заряд $-0,93$) [27]. Привлечение более точных методов расчета энергетических спектров, экспериментальное изучение тщательно аттестованных объектов с помощью оптических и рентгеноспектральных методов — все это будет способствовать уточнению электронной структуры Si_3N_4 .

2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ С УЧАСТИЕМ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Сведения о диаграмме состояния $\text{Si}-\text{N}$ в литературе ограничены. Вообще диаграммы состояния элементов с азотом разработаны недостаточно детально [30, 31]. Для материаловедов и технологов особенно важны $p-t$ -диаграммы, позволяющие оценивать изменение фазового состава компонентов не только с учетом вариации температуры, но и давления газа, что в случае таких диссоциирующих фаз, как нитриды, гидриды, оксиды, весьма существенно. К сожалению, известные диаграммы состояния с участием Si_3N_4 во многом приближительны, а влияние давления азота и кислорода на фазовые равновесия практически не исследовалось.

На рис. 6 показана диаграмма состояния Si—N, построенная при $p_N \approx 1$ МПа [32]. Как видно, Si_3N_4 плавится перитектически при 1900°C . Эта температура во многих монографиях и обзорах считается температурой плавления, температурой диссоциации (например, [1, 4, 14]), хотя вполне понятна относительность этой величины в связи с произвольностью выбора давления.



В системе Si— Si_3N_4 —SiC при 1400°C при $p_N \leq 4$ ГПа не выявлено образования трехкомпонентных фаз. Растворимость азота в жидком кремнии составляет 0,01 % (ат.) [1].

Рис. 6. Диаграмма состояния Si—N (Этмайер и сотрудники, 1968 г.)

На рис. 5 приведена схема фазообразования в четверной системе Si—Al—O—N и дана общая кристаллохимическая характеристика образующихся фаз. Подавляющее большинство сведений о диаграммах состояния с участием Si_3N_4 относится к изотермическим сечениям, многие детали которых построены схематично. Информация о политептермических сечениях очень ограничена. На рис. 7 показано несколько изотермических сечений псевдотройных и псевдочетверных диаграмм [2, с. 41; 6, 33]. В последнем случае для изображения составов использованы так называемые эквивалентные проценты [2, с. 41] — доли содержания компонентов в подрешетках: азотнокислородной и кремниевометаллической.

Систему Si—Al—O—N изучали Ояши, Ояма, Гауклер, Петцов и сотр. [2, с. 41; 34]. Сравнение величин рентгеновской и пикнометрической плотности позволило сделать предположение о механизме образования твердых растворов на основе Si_3N_4 . Взаимодействие Si_3N_4 — Al_2O_3 приводит к образованию структурных вакансий в подрешетке кремния, а растворение нитрида алюминия в нитриде кремния сопровождается появлением вакансий в подрешетке азота. Предельная растворимость Al_2O_3 в Si_3N_4 при 1750°C составляет 67 % (мол.), а при 1850°C — 78 % (мол.). Каждый атом азота в структуре Si_3N_4 окружают три атома кремния (алюминия) (см. рис. 1) и образование структурной азотной вакансии должно приводить к изменению электронных конфигураций атомов кремния (азота), что термодинамически невыгодно и поэтому растворимость AlN в Si_3N_4 невелика. На основании данных электросопротивления и периодов решетки растворимость AlN в Si_3N_4 в AlN при 1200°C составляет около 1,5 % (мол.) [35, с. 285]. Интересно, что растворение AlN в Si_3N_4 сопровождается снижением электросопротивления и объема элементарной ячейки, а образование твердого раствора на основе AlN приводит к повышению электросопротивления и размеров элементарной ячейки, что объясняется особенностями дырочной и электронной проводимости Si_3N_4 и AlN, а также разными зарядами ионов алюминия и кремния.

Результаты исследований [36] инфракрасной спектроскопии нитрида кремния и β' -сиалонов свидетельствуют о возможном упорядочении атомов кремния, алюминия, а также кислорода и азота в структуре β' -сиалонов.

Оксинитрид кремния $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ имеет небольшую область существования [6].

Важную роль в материаловедении нитридокремниевых композиций играет система $\text{Si}-\text{Mg}-\text{O}-\text{N}$. В псевдобинарных системах $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ определены составы эвтектик [%, (мол.)] и их температуры кристаллизации: $7\text{Si}_3\text{N}_4 - 93\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, $t_{\text{пл}} = 1560^\circ\text{C}$; $17\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - 83\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, $t_{\text{пл}} = 1525^\circ\text{C}$; в псевдотройной системе $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ эвтектика, имея состав $4\text{Si}_3\text{N}_4 - 14\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - 82\text{Mg}_2\text{SiO}_4$, плавится при 1515°C [6]. Добавки CaO могут на 60 % замещать MgO , но при этом температура плавления эвтектики снижается с 1515 до 1325°C . Это обстоятельство сказывается на высокотемпературной прочности и ползучести материалов на основе Si_3N_4 с примесями CaO .

Существенную роль в формировании структуры и свойств нитридокремниевых материалов играют добавки редкоземельных оксидов — Y_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 и др. В системе $\text{Y}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ выявлено образование четырех четырехкомпонентных соединений, для двух из которых структурная информация вполне достоверна (см. табл. 2). Для некоторых сечений в этой системе определены температуры кристаллизации эвтектик: для $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $t_{\text{пл}} = 1520^\circ\text{C}$ [62,5 % (экв.) Si; 87,5 % (экв.) O]; для $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{SiO}_2$, $t_{\text{пл}} = 1550^\circ\text{C}$ [10 % (экв.) Y, 80 % (экв.) O]; для $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Y}_{10}(\text{SiO}_4)_3\text{N}_2$, $t_{\text{пл}} = 1500^\circ\text{C}$ [60 % (экв.) Si, 85 % (экв.) O] [37]. Несколько четверных соединений образуется в системе $\text{Ce}-\text{Si}-\text{O}-\text{N}$, фазовые соотношения в которой в основном подобны системе Y_2O_3 .

В системе $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Be}_3\text{N}_2$ образуется соединение BeSiN_2 со структурой типа вюрцита и ряд тернарных фаз, аналогичных сиалоновым политипам (см. рис. 5), которые также кристаллизуются по типу вюрцита, но имеют структурную формулу $\text{Me}_{m+1}\text{X}_m$ [Me — катионы (бериллий, кремний), X — анионы (азот, кислород)], отличающуюся от формул рассмотренных выше сиалонов.

Системы нитрида кремния с оксидами и другими соединениями (карбидами, нитридами, боридами) тугоплавких металлов изучены очень ограниченно. В системе $\text{Si}-\text{Zr}-\text{O}-\text{N}$ не выявлено образование тернарных фаз.

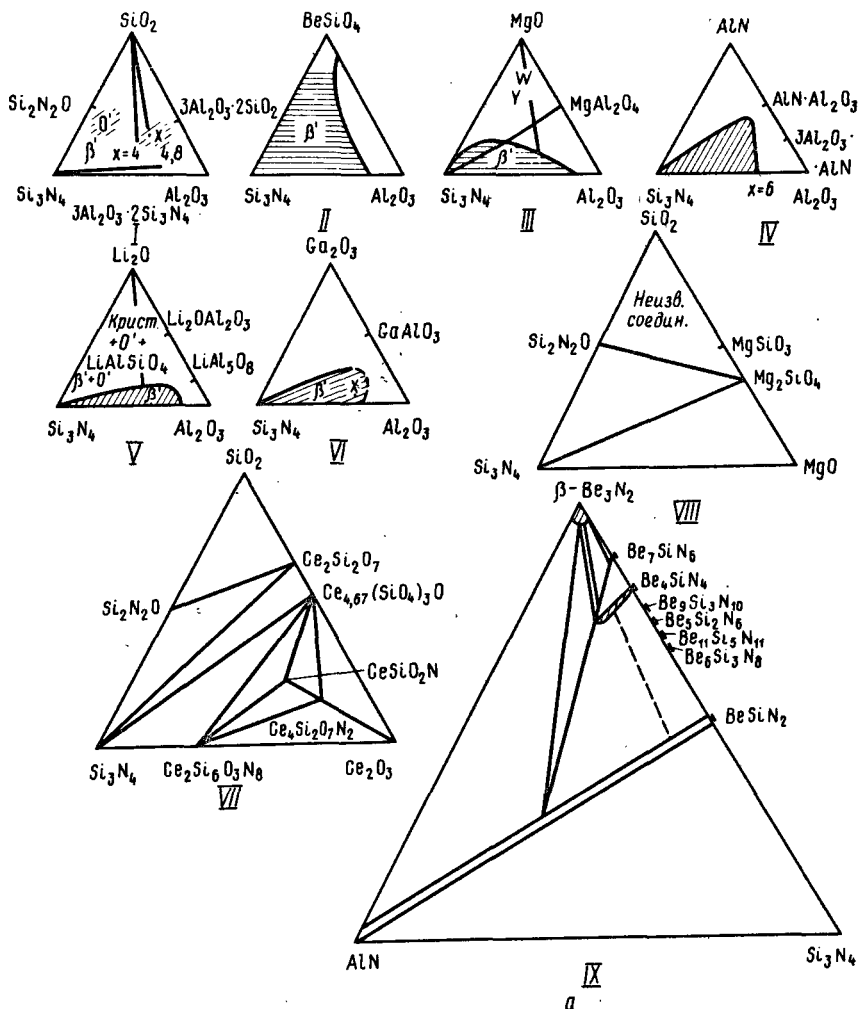


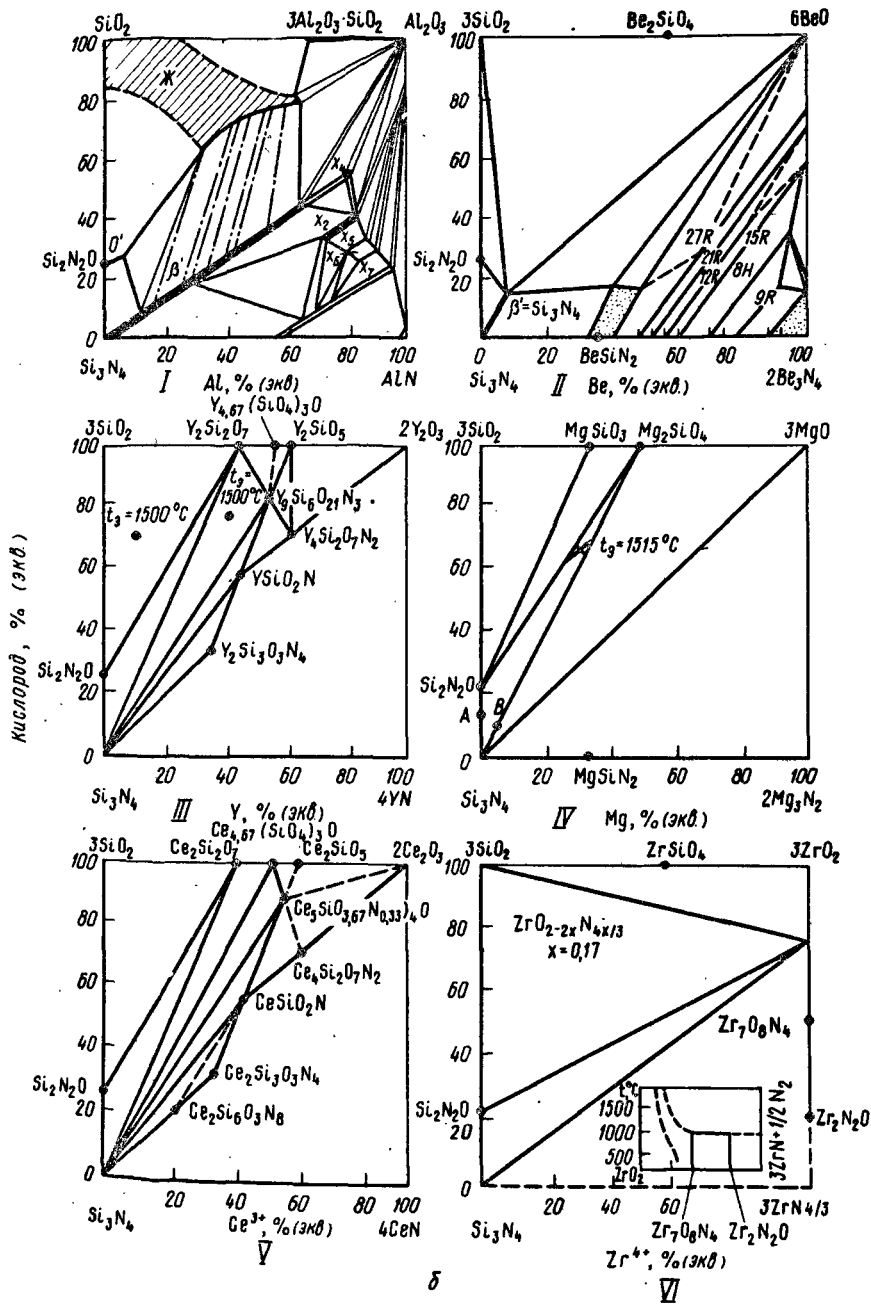
Рис. 7. Изотермические сечения некоторых диаграмм с участием Si_3N_4 :

a — псевдотройные диаграммы;

I — Si_3N_4 — SiO_2 — Al_2O_3 ; II — Si_3N_4 — BeSiO_4 — Al_2O_3 ; III — Si_3N_4 — MgO — Al_2O_3 ; IV — Si_3N_4 — AlN — Al_2O_3 ; V — Si_3N_4 — Li_2O — Al_2O_3 ; VI — Si_3N_4 — Ga_2O_3 — Al_2O_3 ; VII — Si_3N_4 — SiO_2 — Ce_2O_3 ; VIII — Si_3N_4 — MgO — SiO_2 ; IX — Si_3N_4 — AlN — Be_3N_2 ; I — III, VIII — 1700°C ; IV, IX — 1760°C ; V — $1500 - 1700^\circ\text{C}$; VI — 1730°C ; VII — $1600 - 1700^\circ\text{C}$;

b — псевдочетыреугольные диаграммы:

I — Si_3N_4 — SiO_2 — Al_2O_3 — AlN ; II — Si_3N_4 — SiO_2 — BeO — Be_3N_2 ; III — Si_3N_4 — SiO_2 — YN ; IV — Si_3N_4 — SiO_2 — MgO — Mg_3N_2 ; V — Si_3N_4 — SiO_2 — Ce_2O_3 — CeN ; VI — Si_3N_4 — SiO_2 — ZrO_2 — ZrN ; сечение I относится к 1750°C , II — VI — к поверхности солидуса



3. СВОЙСТВА НИТРИДА КРЕМНИЯ

Свойства, определяемые силами сцепления. Сюда относятся температура плавления, параметры испарения и диффузии, энтальпия образования, температурный коэффициент линейного расширения, упругие и некоторые другие, в большинстве структурно-нечувствительные свойства. Все они зависят от межатомных сил и определяются энергией сцепления — энергией, необходимой для разъединения кристаллической решетки на отдельные ионы.

Термодинамические свойства Si_3N_4 — теплоемкость, энтропия, давление пара, энтальпия образования — рассмотрены в монографии [14]. Хотя эти данные табулированы вплоть до 4000°C , но авторы работы [14] справедливо полагают, что полученные результаты относятся к недостаточно чистым препаратам и нуждаются в уточнении. Это же следует заметить и по отношению к параметрам испарения и образования Si_3N_4 .

Ниже приведены данные по теплоемкости, энтропии, энтальпии образования, энергии Гиббса Si_3N_4 , а также давления азота над ним при различных температурах:

T, K	298	1500	2000
$c_p, \text{Дж/ (моль} \cdot \text{K)}$...	129,4	164	174,1
$S, \text{Дж/ (моль} \cdot \text{K)}$	107,2	343	391,6
$-\Delta H, \text{кДж/моль}$	$741 \pm 21;$ $736,9 \pm 25,1;$ $749,5 \pm 5,4$	726	875
$-\Delta G, \text{кДж/моль}$	673,6	249,8	64,2
$p_{\text{N}_2}, \text{МПа}$	—	0,006; 0,016	8; 20

Отсутствие прямых калориметрических данных об энтальпии образования, недостаточно широкий температурный интервал исследований испарения (диссоциации) и неясности в механизме разложения Si_3N_4 в совокупности с отмеченной недостаточной чистотой объектов — все это свидетельствует о необходимости дополнительного изучения. Так, ощущается дефицит информации о давлении паров кремния при испарении Si_3N_4 , причем важно знать, в каком состоянии — газообразном или конденсированном — находится кремний, образующийся при диссоциации нитрида.

Интересное масс-спектрометрическое исследование диссоциации сиалонов $\text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_2$ и $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ предпринято в работе [38]. Опыты показали, что в интервале $1200 - 1500^\circ\text{C}$ в газовой фазе при использовании кнудсеновского метода обнаружены ионы алюминия, кремния и его монооксида. Рентгеноструктурный анализ препаратов до и после высокотемпературных выдержек свидетельствовал о неизменности фазового состава, что в сочетании с результатами по давлению паров Si, Al, SiO, следующих экспоненциальной зависимости от температуры, свидетельствует о достоверности полученных результатов. Обработка данных по давлению паров с использованием третьего закона термодинамики привела к следующим значениям энтальпии образования при 298 К: для $\text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_2$ $\Delta H_{298} = -1727,6 \pm 25,1$ кДж, для $\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$ $\Delta H_{298} =$

$= -2488,8 \pm 33,5$ кДж. Близкие значения ΔH_{298} получены при расчетах по второму закону термодинамики. Интересно также, что оценка ΔH_{298} из аддитивных термохимических соображений, основанных на рассмотрении свойств Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , AlN , также привела к близким значениям: $-1754,4$ кДж ($\text{SiAl}_2\text{O}_2\text{N}_2$) и -2462 кДж ($\text{SiAl}_4\text{O}_2\text{N}_4$).

Результаты изучения теплоемкости в интервале $600 - 1400^\circ\text{C}$ для четырех β' -сиалонов описаны в работе [39]. Авторы отмечают, что опытные данные по теплоемкости несколько ниже значений, рассчитанных из аддитивных принципов для смеси Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , AlN . Изучение избыточных термодинамических функций Si_3N_4 и сложных фаз на его основе лишь начинается.

Важной в физическом и техническом отношении характеристикой является температурный коэффициент линейного расширения. Его величина и анизотропия отражают особенности фононного спектра и кристаллической структуры. Детальное исследование температурной зависимости периодов решетки α - и β - Si_3N_4 и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ предпринято в работе [40]. При температурах до 1000°C измерение периодов решетки дало возможность определить температурные коэффициенты линейного расширения, для различных направлений и температурные коэффициенты объемного расширения.

Ниже приведены эти значения, $\alpha_j \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$:

	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$		$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$		$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	
$t, ^\circ\text{C} \dots$	0—500	0—1000	0—500	0—1000	0—500	0—1000
$\alpha_a \dots$	2,72	3,61	2,01	3,23	0,63	1,26
$\alpha_b \dots$	—	—	—	—	3,40	3,89
$\alpha_c \dots$	3,14	3,70	2,84	3,72	3,47	3,99
$\bar{\alpha} \dots$	2,86	3,64	2,29	3,39	—	—
$\alpha_V \dots$	8,14	10,74	6,86	9,77	7,46	9,16

Из этих данных видно, что для нитридных структур термическое расширение в направлении a меньше, чем в направлении c , что связано с анизотропией межатомного взаимодействия в тетраэдрах (см. рис. 1). Детальные структурные исследования, выполненные в работах [11, 12], показали, что расстояния между атомами Si-N в направлении, перпендикулярном базовой плоскости, больше, чем в направлении, параллельном ей. Поэтому термическое расширение в направлении c преобладает над расширением в направлении, параллельном базовой плоскости. Заметно также, что α для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ниже, чем для $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. При обсуждении данных работы [40] следует иметь в виду, что, судя по периодам решетки, объекты исследования, использованные в этой работе, были недостаточно чистыми по кислороду и другим примесям.

Величину среднего температурного коэффициента линейного расширения поликристаллических образцов можно определить из соотношения: $\bar{\alpha} = 1/3 (\alpha_c + 2\alpha_a)$ (см. выше). По абсолютной величине температурный коэффициент линейного расширения Si_3N_4 весьма невелик; по сравнению с другими тугоплавкими соединениями (карбидами, нитридами,

боридами, оксидами) α ниже, по крайней мере, в 2 — 2,5 раза, что и обуславливает высокую термopочность нитридокремниевых материалов:

При 20 — 900°C по дилатометрическим данным для β -Si₃N₄ рекомендуется принимать $\alpha = (2,9 \div 3,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [41,42] и $2,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [43], т.е. несколько ниже, чем приведенные выше величины. Последнее значение α имеет и β -сиалон состава Si_{2,6}Al_{3,4}O_{3,4}N_{4,6} [43]. Для оксинитрида кремния в интервале 20 — 200 и 20 — 800°C $\alpha = 2,85 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\alpha = 3,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ соответственно [44].

Температурный коэффициент линейного расширения тонких пленок Si₃N₄ (около 200 нм), полученных газопазным методом, для интервала 20 — 400°C изучен в работе [45]. Методика исследований состояла в определении напряжений, возникающих в пленках, наносимых на различные подложки с известными свойствами (поли- и монокристаллы кварца, сапфира, кремния). Величина α для пленок Si₃N₄ оказалась равной $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. В этих же опытах определяли параметр сопротивления деформации в упругой области $E/(1 - \nu)$, где E — модуль упругости, ν — коэффициент Пуассона. По данным работ [45], $E/(1 - \nu) = 370 \text{ ГПа}$. Если принять $\nu = 0,2$ [2, с. 515], то $E = 296 \text{ ГПа}$. Значения модуля упругости, полученные на образцах, изготовленных горячим прессованием и реакционным спеканием с экстраполяцией данных на нулевую пористость, составили 310 — 340 ГПа [2, с. 515, 541]. Для Si₃N₄, получаемого методом реакционного спекания, рекомендуется $E = 300 \text{ ГПа}$ (после экстраполяции на нулевую пористость).

Отсутствие в распоряжении исследователей монокристаллов Si₃N₄ достаточных размеров препятствует определению модулей и коэффициентов упругости, оценке фактора упругой анизотропии, как это сделано применительно ко многим тугоплавким соединениям [46].

Для волокон Si₃N₄ в литературе приводятся различные значения E : то 260 — 300 ГПа [47] до 380 — 390 ГПа [48].

Параметры сжимаемости Si₃N₄ определены в опытах при давлениях до 3 ГПа; коэффициент объемной сжимаемости для α -, β -Si₃N₄ и Si₂N₂O составил соответственно $3,55 \cdot 10^{-12}$, $2,75 \cdot 10^{-12}$ и $7,9 \cdot 10^{-12} \text{ Па}^{-1}$ [49]. По характеристикам сжимаемости Si₃N₄ близок к карбидам и нитридам переходных металлов [46].

Для оксинитрида кремния характеристики упругости ниже в сравнении с данными для β -Si₃N₄: $E = 221,6 \text{ ГПа}$ и модуль сдвига $G = 93,1 \text{ ГПа}$ (данные приведены к нулевой пористости) [40]. Как видно из этих данных, вопрос о величине модуля упругости требует дальнейшего уточнения; то же относится и к другим упругим характеристикам — модулю сдвига и к объемной деформации, коэффициенту Пуассона, для которых в литературе приводятся, например, следующие значения: $G = 125 \div 140 \text{ ГПа}$, $\nu = 0,17 \div 0,24$ [41, 42]. В очень ограниченном объеме изучена температурная зависимость упругих свойств; при температурах до 1000°C в работе [41] обнаружена немонотонная зависимость модуля сдвига от температуры с максимумом при 350°C, что не находит пока рационального объяснения.

Авторы работы [50] выявили неизменность модуля упругости в интервале $20 - 600^{\circ}\text{C}$; начиная с 600°C , обнаруживалось резкое снижение E , причем это отмечено для образцов Si_3N_4 повышенной чистоты и с добавками оксидов.

В работах [41, 51] обсуждается зависимость упругих свойств нитридокремниевых материалов от пористости и предлагаются зависимости типа $E = E_K \exp(-A\theta)$ или $E = E_K(1 - B\theta)$, где A и B — константы; E_K — модуль Юнга беспористого Si_3N_4 ; θ — пористость. Следует только иметь в виду, что эти выражения апробированы в ограниченном интервале пористости.

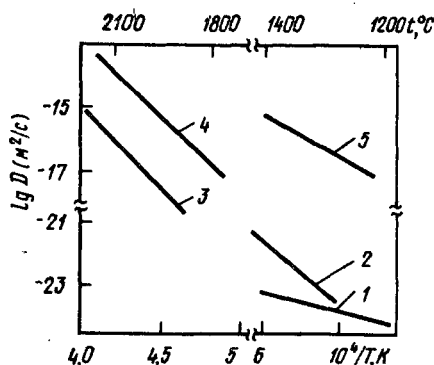
Немногочисленные данные и о диффузионной подвижности компонентов в Si_3N_4 . Методом изотопного обмена при $1200 - 1410^{\circ}\text{C}$ исследовали самодиффузию азота в α - и β - Si_3N_4 [52]. Диффузионная подвижность азота в β -модификации оказалась выше, чем в α -фазе; существенно отличаются и параметры самодиффузии:

$$D_N^{\alpha} (\text{м}^2/\text{с}) = 1,2 \cdot 10^{-16} \exp(-233000/RT),$$

$$D_N^{\beta} (\text{м}^2/\text{с}) = 5,8 \cdot 10^{-12} \exp(-777000/RT).$$

На рис. 8 показана температурная зависимость коэффициента самодиффузии азота в α - и β - Si_3N_4 (1, 2'); для сравнения приведены данные по самодиффузии кремния (3) и углерода (4) в β - SiC и данные по самодиффузии в кремнии (5). Следует отметить, что параметры диффузионной подвижности азота и углерода в β - SiC близки и при экстраполяции почти совпадают; параметры самодиффузии в α -фазах SiC и Si_3N_4 отличаются существенно (параметры самодиффузии углерода и кремния в α - и β - SiC близки [53]). Сравнить уровни диффузионной подвижности в различных ковалентных веществах (SiC , Si_3N_4 и Si) можно было бы в координатах $\lg D$ — относительная температура ($T/T_{\text{пл}}$), однако для Si_3N_4 сведений о $T_{\text{пл}}$, как отмечалось, нет.

Рис. 8. Зависимость коэффициента самодиффузии азота и кремния в Si_3N_4 и SiC от температуры



Исследование кинетики растравливания границ зерен Si_3N_4 при отжиге в среде $94\% \text{N}_2 - 6\% \text{H}_2$ ($p_{\Sigma} = 0,1 \text{ МПа}$) показало [54], что массоперенос на поверхности поликристаллического Si_3N_4 предположительно обусловлен совместным действием механизмов поверхностной диффузии и испарением — конденсацией. При 1500°C коэффициент поверхностной диффузии равен $D_s \approx 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, что по сравнению с данными по самодиффузии азота в β - Si_3N_4 соответствует отношению $D_s/D_V \approx 3 \cdot 10^7$. Следует, конечно, иметь в виду, что при изучении раст-

равливания межзеренных границ получаемые результаты обусловлены полиатомным переносом вещества (кремния и азота).

Изучение диффузии фосфора в кремний с различными защитными покрытиями показало [55], что пленки Si_3N_4 толщиной 3,4 – 9,2 нм являются эффективным диффузионным барьером для проникновения фосфора в кремний при 1000°C.

Необходимо отметить, что общий уровень диффузионной подвижности в ковалентных объектах вообще и в нитриде кремния в частности гораздо ниже, чем в металлах и тугоплавких соединениях. Если коэффициенты самодиффузии в тугоплавких металлах и металлоподобных тугоплавких соединениях при 0,5 – 0,8 $T_{\text{пл}}$ составляют 10^{-19} – 10^{-14} $\text{м}^2/\text{с}$ [56], то для того же интервала относительных температур коэффициенты самодиффузии кремния в кремнии и карбиде кремния составляют соответственно 10^{-29} – 10^{-18} и 10^{-24} – 10^{-17} $\text{м}^2/\text{с}$ [53]. Есть основания полагать, что коэффициенты самодиффузии кремния в Si_3N_4 будут такого же порядка.

Свойства типа проводимости. К ним относятся электро- и теплопроводность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь и частотные зависимости этих параметров.

Нитрид кремния – ярко выраженный диэлектрик с высоким значением электросопротивления; при 20°C $\rho > 10^{13}$ Ом · м. Разнообразие условий получения – горячее прессование, газофазное осаждение – сказывается на уровне примесей, плотности, структура нитридокремниевых объектов и проявляется в проводимости и ее температурной зависимости. На рис. 9 показаны температурные зависимости электропроводности Si_3N_4 различного происхождения. У горячепрессованных образцов электропроводность самая высокая, у кристаллических образцов, полученных газофазным осаждением, – самая низкая, аморфные образцы занимают промежуточное положение. Добавки к Si_3N_4 оксида магния приводят к снижению электропроводности; у сиалонов κ также ниже, чем у чистого Si_3N_4 .

Энергия активации электропроводности в выражении $\kappa = \kappa_0 \times \exp(-E/kT)$, как видно из рис. 9 в различных температурных интервалах неодинакова; при низких температурах она составляет десятые электрон-вольта, а при высоких 1,5 – 2 эВ [57]. Проводимость на пере-

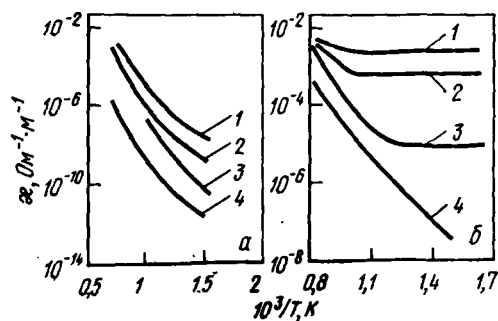


Рис. 9. Зависимость электропроводности Si_3N_4 от температуры [57, 58]:

а – на постоянном токе: 1 – горячепрессованный Si_3N_4 ; 2 – горячепрессованный сиалон $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_4\text{N}_4$; 3 – газофазный аморфный Si_3N_4 ; 4 – газофазный кристаллический Si_3N_4 ; б – на переменном токе: 1 – 1 кГц; 2 – 500 Гц; 3 – 15 Гц; 4 – постоянный ток

менном токе характеризуется независимостью от температуры в районе низких температур, причем с ростом частоты это становится ярче выраженным (рис. 9, б). Изменение электропроводности с частотой для атермического участка следует выражению $\kappa \sim \omega^s$, где ω — частота, $s \sim 0,9$.

Электропроводность тонких пленок Si_3N_4 ($\delta = 400 \div 500$ нм) зависит от условий осаждения [подложки из кремния — плоскость (111), сапфира — плоскость (1102)] из смеси $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3$ в потоке низкотемпературной плазмы мощностью $N = 1,5$ кВт. При температуре осаждения 300°C , расходах: $V_N = 10^{-5}$ м³/с, $V_{\text{SiH}_4} = 2,25 \cdot 10^{-6}$ м³/с = const и $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 1,31 \div 4,44$ $\kappa = 2,5 \cdot 10^{-8} \div 5,4 \cdot 10^{-14}$ Ом⁻¹ · м⁻¹. При той же температуре и расходе азота, но при $V_{\text{NH}_3} = 6 \cdot 10^{-6}$ м³/с = const и $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 = 2,4 \div 3,21$ $\kappa = 6,5 \cdot 10^{-10} \div 9,6 \cdot 10^{-14}$ Ом⁻¹ · м⁻¹ [59]. Исследованные пленки содержали водород в количестве $\sim 1,5 \cdot 10^{28}$ атом/м³ связей Si—H и $6 \cdot 10^{27}$ атом/м³ связей N—H и были обогащены кремнием; при изменении NH_3/SiH_4 от 1,31 до 4,44 отношение Si/N уменьшалось от 1,25 до 0,9.

Изучение эффекта Холла показало, что холловская подвижность в Si_3N_4 очень низка [менее 10^{-8} м²/(В · с)], а из измерений т.э.д.с. следовало, что при $t < 900^\circ\text{C}$ проводимость Si_3N_4 имеет дырочный характер, при $t > 900^\circ\text{C}$ — электронный характер [57]. Дырочная проводимость отмечена также при изучении пленок Si_3N_4 ; положение уровня Ферми от вершины валентной зоны оценено энергетическим промежутком, равным $(1,5 \pm 0,2)$ эВ, а ширина запрещенной зоны ~ 4 эВ [60, 61].

По данным работы [62], уровень Ферми лежит выше вершины валентной зоны на 2,1 эВ, а ширина запрещенной зоны составляет 4,8 эВ. Предполагают, что механизм проводимости Si_3N_4 имеет прыжковый характер [57]. Ориентировочные гистограммы плотности состояний в Si_3N_4 , построенные на основании изучения спектра фотоэлектронов (метод ЭСХА) и исследования спектров полного тока тонких пленок, предложены в работах [60, 63]. Изучение тщательно аттестованных объектов Si_3N_4 с гарантированным минимальным содержанием примесей должно уточнить природу его проводимости.

Следует отметить, что при изучении влияния напряжения на плотность тока выявлен омический характер у горячепрессованных нитридокремниевых материалов для полей напряженностью 300 кВ/м, а у газофазных образцов толщиной 0,3 мм — в интервале напряжений 100 — 500 В [57, 58].

Для нитрида кремния и материалов на его основе характерен широкий интервал значений теплопроводности. В аморфном состоянии Si_3N_4 обладает невысокой теплопроводностью, и это может быть использовано для изготовления теплоизолирующих материалов различного назначения. Кристаллические образцы в зависимости от пористости имеют различные значения λ , но более высокие, чем аморфные. На рис. 10 показана зависимость теплопроводности газофазных материалов в аморфном и кристаллическом состоянии, а также реакционноспеченного Si_3N_4 от темпе-

ратуры. У кристаллических образцов (кривые 2 и 3) в исследованном интервале температур теплопроводность, как и у многих диэлектриков, обратно пропорциональна $1/T$, т.е. определяется фонон-фононным рассеянием. У горячепрессованных образцов Si_3N_4 (например, с добавками MgO) величина теплопроводности сравнима со значениями λ , присущими кристаллическим газофазным материалам [42, 64]. Добавки Al_2O_3 и переход к смесям снижают λ , зависимость λ от температуры становится менее выраженной. По сравнению с карбидом кремния у нитрида кремния λ несколько ниже [25], хотя это может быть связано с отсутствием измерений λ у монокристаллов Si_3N_4 ; у карбидокремниевых монокристаллов высокой чистоты теплопроводность при комнатной температуре может достигать нескольких сот ватт на $1 \text{ м} \cdot \text{К}$.

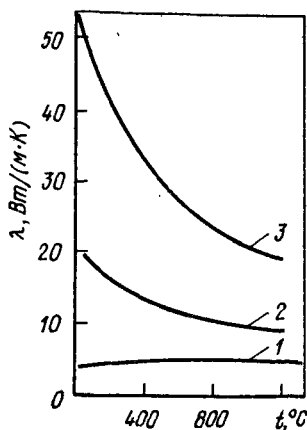


Рис. 10. Зависимость теплопроводности Si_3N_4 от температуры [51, 63]:

1 — газофазный аморфный Si_3N_4 ($\rho = 2840 \text{ кг/м}^3$); 2 — реакционноспеченный Si_3N_4 ($\rho = 2560 \text{ кг/м}^3$); 3 — газофазный кристаллический Si_3N_4 ($\rho = 3180 \text{ кг/м}^3$)

В работе [41] подробно обсуждается влияние фазового состава и особенностей микроструктуры на температуропроводность Si_3N_4 , полученного горячим прессованием и реакционным спеканием. Отмечено, что у горячепрессованных образцов температуропроводность повышается с ростом содержания β -фазы; у реакционноспеченных материалов это также наблюдается, но зависимость имеет более сложный характер, поскольку накладывается влияние морфологии пор.

Согласно данным измерений [65], добавки 4 % (по массе) оксидов MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 в горячепрессованном Si_3N_4 снижают его температуропроводность.

Диэлектрическим характеристикам Si_3N_4 посвящено несколько работ (например, [51, 57, 64–70]).

В табл. 4 приведены некоторые из результатов определения диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла потерь $\text{tg} \delta$. Детальный анализ влияния примесей и пористости на эти характеристики проведен в работах [66, 67, 70], где показано, в частности, что влияние пористости на ϵ и $\text{tg} \delta$ описывается выражениями:

$$\epsilon - 1 = \theta^n (\epsilon_{\kappa} - 1), \text{ и } \text{tg} \delta = \theta^{-n} \text{tg} \delta_{\kappa} \cdot \epsilon / \epsilon_{\kappa},$$

где ϵ_{κ} и $\text{tg} \delta_{\kappa}$ — диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь компактного материала; n — эмпирический коэффициент, зависящий от размеров и формы частиц, $n = 1 \div 2$.

Отмечено также повышение ϵ и $\text{tg} \delta$ с ростом содержания кислорода в Si_3N_4 . Изучение многих партий порошка Si_3N_4 различного происхож-

Т а б л и ц а 4. Диэлектрические свойства нитрида кремния

Характеристика Si_3N_4	ϵ	$\text{tg } \delta$	Частота, МГц
Горячепрессованный [57]	8	$5,9 \cdot 10^{-3}$	1,0
	3,2	10^{-2}	9300
То же, из порошков различного происхождения [68]	9,8—12,8	$(1,8 \div 4,5) \cdot 10^{-2}$	9500
Порошок различного происхождения [68, 70]	7,6—10	$10^{-4} - 10^{-1}$	9500
Полученный реакционным спеканием [51]	5—6,15	$2 \cdot 10^{-3} - 1,7 \cdot 10^{-2}$	9000—12000
Пленки, полученные газо-фазным методом [69]	5—13	10^{-4}	—
То же, распылением кремния в среде азота [69]	5,6—8,5	$4 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$	—

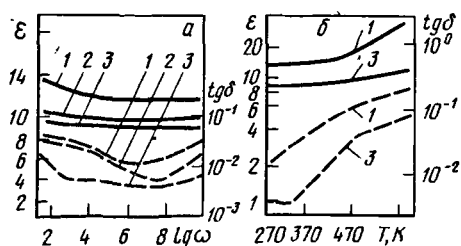
дения [обычный синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и плазмохимический синтез (ПХС)] показало, что содержание нитридной фазы в наиболее чистых препаратах составляет 90 — 93,5 %, остальные компоненты — оксиды кремния, магния, алюминия, кальция, а также карбид кремния, оксинитрид кремния, силициды железа и титана. Все эти компоненты, часть из которых является проводящими ($\text{Si}_{\text{св.об.}}$, SiC , FeSi_2 и др.), оказывают влияние на ϵ и $\text{tg } \delta$.

Иллюстрацией влияния технологии получения порошков Si_3N_4 на изменение ϵ и $\text{tg } \delta$ у горячепрессованных образцов [добавка 5 % (по массе) MgO] могут служить представленные на рис. 11 результаты измерений диэлектрических характеристик [71, с. 50]. При частоте измерений 9 ГГц с учетом влияния пористости и примесей рекомендуются следующие значения $\epsilon_{\text{к}}$ и $\text{tg } \delta_{\text{к}}$ для бескислородного нитрида кремния: $\epsilon_{\text{к}} = 6,3 \div 7,1$, $\text{tg } \delta_{\text{к}} = (5,3 \div 9,7) \cdot 10^{-3}$ [67].

Зависимость диэлектрических характеристик от частоты и температуры измерений обсуждается в работе [57]; влияние частоты на ϵ и $\text{tg } \delta$, как и в случае электропроводности, следует степенной зависимости, причем с повышением температуры оно значительнее.

Если диэлектрическая проницаемость тонких пленок Si_3N_4 по абсолютной величине в основном не отличается от ϵ массивных образцов, то $\text{tg } \delta$ может быть гораздо меньшим — около 10^{-4} .

Рис. 11. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ (сплошные линии) и тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ (штриховые линии) Si_3N_4 от частоты (а) и температуры (б, $\omega = 10$ кГц): 1 — обычный синтез; 2' — ПХС; 3 — СВС



Оптические свойства. Значительная ширина запрещенной зоны нитрида кремния (4 — 5 эВ) является предпосылкой возможной прозрачности монокристаллов в случае их высокой чистоты, как это имеет место у кристаллов алмаза. Видимая область спектра электромагнитных волн находится, как известно, в интервале 740 — 360 нм, что соответствует энергиям 1,7 — 3,5 эВ; следовательно, энергии излучения, лежащего в видимой части спектра, недостаточно для перевода электронов с вершины валентной зоны на дно зоны проводимости.

Компактные образцы Si_3N_4 , полученные горячим прессованием или реакционным спеканием, имеют темно-серый или черный цвет, а не белый, как можно было бы ожидать для поликристаллических образцов с большой шириной запрещенной зоны. Монокристаллы α - и β -фаз имеют сероватую окраску; более светлые — α , потемнее — β [72]. Эти цветовые особенности Si_3N_4 связывают с наличием примесей в образцах, в частности примесей железа, которыми в большинстве случаев загрязнены порошки кремния [51, 67, 68].

Цвет тонких пленок Si_3N_4 в зависимости от толщины может меняться от золотисто-коричневого (50 нм) до оранжево-желтого (300 нм) [73]. Аморфные пленки Si_3N_4 могут быть прозрачными [74].

Индекс рефракции для аморфных тонких пленок составляет около двух [59, 61].

Результаты изучения инфракрасных спектров порошковых образцов и пленок Si_3N_4 сообщаются в работах [69; 75, с. 33]. Отмечена полоса поглощения при 11,8 и 22 мкм, что соответствует связям Si—N и N—Si—N.

Дислокационное строение и твердость. Ковалентная природа Si_3N_4 проявляется в наличии высоких барьеров Пайерлса — Набарро для скольжения дислокаций, что обуславливает, с одной стороны, большие значения твердости, а с другой стороны, значительную хрупкость, т.е. отсутствие остаточной пластической деформации в широком интервале температур. По сравнению с другими тугоплавкими соединениями [46] информация о дислокационном строении Si_3N_4 ограничена, данные об особенностях движения, расщепления и взаимодействия дислокаций между собой и с другими дефектами немногочисленны.

Применение трансмиссионной электронной микроскопии [76] позволило обнаружить наличие стабильных дислокаций в α - и β -модификациях Si_3N_4 с вектором Бюргерса типа $\langle 0001 \rangle$. Анализ показал также, что наиболее вероятная плоскость скольжения в нитриде кремния $\{10\bar{1}0\}$. Изучение систем скольжения в монокристаллах α - Si_3N_4 предпринято также в работах [74]. Исследование анизотропии микротвердости позволило выяснить, что из трех систем скольжения $\{10\bar{1}0\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\{0001\} \langle 11\bar{2}0 \rangle$, $\{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$ для интервала температур от комнатной до 1500°C первичной системой скольжения является $\{10\bar{1}0\} \langle 0001 \rangle$. Это неудивительно, поскольку вектор Бюргерса в этом направлении минимален и для гексагональных кристаллов, у которых $c/a < 1$, "карандашное" скольжение по плоскостям призмы 1-го рода в направлении c является обычным.

Ниже приведены значения микротвердости по Кнупу монокристаллов α - Si_3N_4 для различных плоскостей и ориентаций большой диагонали отпечатка [74]:

Плоскость измерения	(0001)	(10 $\bar{1}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0)
Ориентация большой оси индентора	[10 $\bar{1}$ 0]	[11 $\bar{2}$ 0]	[0001]
H_{μ} , ГПа, при t , °C:	[12 $\bar{1}$ 0]	[0001]	[1 $\bar{1}$ 00]
20	27,9	26,2	34,85
1500	31,50	34,75	32,75
	15,2	12,6	19,35
		14,75	18,00
			14,30

Как видно из этих данных, максимальная микротвердость наблюдается на плоскостях призм 1-го и 2-го рода, а минимальная — на базовой плоскости; в направлении оси c твердость максимальна. Такая анизотропия — результат особенности векториальности межатомных сил в элементарной ячейке Si_3N_4 (см. рис. 1, табл. 1). Повышение температуры до 1500°C не влияет на характер анизотропии.

Метод микротвердости предлагается использовать для идентификации монокристаллов α - и β - Si_3N_4 [72]. По данным этой работы, микротвердость β -фазы ниже, чем α -фазы, примерно на 7,0 — 10,0 ГПа; наличие примеси 0,1 % Fe снижает микротвердость β - Si_3N_4 тоже на 7 — 10 ГПа.

Зависимость твердости от температуры изучена мало [74], отмечена практически линейная зависимость в интервале 20 — 1600°C.

4. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНИЯ С АЗОТОМ

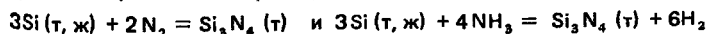
Технология материалов на основе Si_3N_4 во многом связана с операцией азотирования кремния, поэтому рассмотрим основные закономерности данного процесса. Взаимодействие кремния с азотом изучают уже более 100 лет. Результаты многих работ нашли отражение в монографиях Г.В.Самсонова и сотрудников [1, 3], последние данные обобщены в обзорах [2, с. 265; 5; 6; 51]. Мы опишем лишь результаты, полученные в последние годы.

Сравнительно невысокая температура плавления кремния ($\sim 1415^\circ\text{C}$), большое сродство его к кислороду (образование поверхностного слоя SiO_2 возможны даже при $p_{\text{O}_2} \approx 10$ фПа, $t = 1350^\circ\text{C}$) и соответственно большое влияние состава газовой фазы, специфика диаграммы Si—N (рис. 6), низкая диффузионная подвижность азота в кремнии и в нитриде кремния (см. рис. 8) и, наконец, многообразное влияние примесей в твердой фазе — все это накладывает отпечаток на закономерности взаимодействия в системе Si—N. Сюда следует добавить существенное уменьшение объема при образовании Si_3N_4 ($\sim 21,7\%$) за счет разности плотности кремния и его нитрида, а также отмеченную ранее неоднозначность превращения $\alpha \rightarrow \beta$. Поэтому неудивительно, с одной стороны, большой поток публикаций по этому вопросу, а с другой стороны — несопоставимость многих результатов, что обусловлено также многообразным влиянием макрокинетических особенностей азотирования. Величина энергии активации азотирования, по данным различных исследователей, колеблется в интервале 420 — 840 кДж/моль.

В табл. 5 приведены сведения об азотировании кремния в различных условиях.

Обобщение данных по кинетике азотирования кремния показало, что в выражении типа $\Delta m \sim k t^n$ (Δm — доля превращения кремния в Si_3N_4) показатель степени n в начальные моменты реагирования (5 — 25 % превращения) близок к единице, а затем уменьшается до 0,3 — 0,7 [77].

При получении Si_3N_4 азотированием кремния в твердой или жидкой фазе в среде азота, аммиака по реакциям:



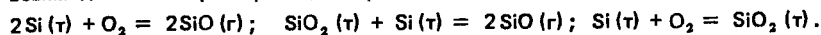
Т а б л и ц а 5. Закономерности азотирования кремния [1 — 3]

Метод исследования	Вид образцов	Чистота Si, %	$t_{\text{азот}}, ^\circ\text{C}$	Продукты реакции	Характер кинетической зависимости	Автор, год
Гравиметрический	Диски из плавленого Si (SiO_2 — примесь)	99,95	1200—1410	Не идентифицированы	Неопределенный	Эванс, 1958
	Порошок Si крупностью < 40 мкм	99,2	900—1600	Si_3N_4	Не указывается	Самсонов Г.В., Функе В.Ф., 1958
Объемный	Порошок Si в лодочке из Al_2O_3	99,5	1240—1415	$\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Логарифмический (1315—1385°C), линейный ($t > 1385^\circ\text{C}$)	Билли, 1959
	Порошок Si	—	1240—1420	Предположительно $\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Ориентировочно параболический	Полпер, 1961
Гравиметрический	То же	98	1050—1350	Не идентифицированы	Логарифмический	Томпсон, 1967
	Порошок Si крупностью 3—50 мкм	99	1200—1500	$\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Линейный	Хюттингер, 1969
	Диск из монокристалла Si	"Полупроводник"	1250—1380	$\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, SiO_2	"	Хюттингер, 1970
Объемный	Спрессованный порошок Si различной дисперсности	98,5; 98,6; 99,5; 99,75	1250—1450	$\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Параболический при определенных условиях	Хорсли, 1971
Гравиметрический	Монокристалл Si	—	1150—1350	$\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Логарифмический	Камчаткин М.И., Ормонт Б.Ф., 1971
	Таблетки Si $d = 8 \text{ мм}, \delta = 1 \text{ мм}$	99,0; 99,99	1300—1450	$\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Параболический при определенных условиях	Месье, Вонг, 1973
Объемный	Порошок Si	99,999 (полупроводник)	1370	$\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Линейный на 1-й стадии; асимптотический на 2-й стадии	Ятkinson и др., 1976
Металлографический	Жидкий Si	Высокая	1440—1480	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Параболический	Бисвас, Мукерджа, 1980

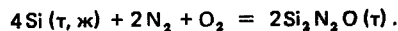
Т а б л и ц а 6. Энергия Гиббса реакций, протекающих при азотировании кремния [51; 78, с. 206; 79]

Реакция	— ΔG , кДж/моль, при T , К				
	1500	1600	1700	1800	1900
$3\text{Si}(\tau) + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4(\tau)$	250	219	187	—	—
$3\text{Si}(\text{ж}) + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4(\tau)$	—	—	185	145	104
$\text{Si}(\tau) + \text{O}_2 = \text{SiO}_2(\tau)$	644	627	610	—	—
$\text{Si}(\tau) + \text{O}_2 = \text{SiO}(\tau)$	228	235	243	—	—
$\text{SiO}_2(\tau) + \text{Si}(\tau) = 2\text{SiO}(\tau)$	—189	—156	—124	—92	—61
$4\text{Si}(\tau) + 2\text{N}_2 + \text{O}_2 =$ $= 2\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}(\tau)$	460	410	363	—	—

важную роль в кинетике нитрирования, фазовом составе получаемых продуктов взаимодействия играют реакции образования оксида и диоксида кремния:



Синтез оксинитрида кремния возможен по схеме



В табл. 6 приведены энергии Гиббса соединений, образующихся по этим реакциям. Оценки свидетельствуют о возможности протекания в нормальных условиях рассматриваемых реакций слева направо. Исключение составляет синтез монооксида кремния при взаимодействии кремния с диоксидом кремния. Практически в каждой из рассматриваемых реакций принимает участие газовая фаза, поэтому возможности регулирования ходом взаимодействия существенно повышаются.

Подробный термодинамический анализ реакций, протекающих при восстановлении SiO_2 углеродом в среде азота при 800 — 2000 К, проведен в работе [80]. С использованием вариационного подхода оценены концентрации различных составляющих в газовой (N , N_2 , CO , SiO , Si , SiO_2 , NO , CN , CO_2) и конденсированной фазах (C , SiO_2 , Si_3N_4 , SiC). Расчеты показывают, что наибольший выход Si_3N_4 наблюдается при 1600 — 1800 К, причем использование карбида кремния вместо углерода и аммиака вместо азота может сдвигать равновесие реакций.

Приводимые в табл. 7 термодинамические оценки показывают принципиальную возможность синтеза Si_3N_4 методом восстановления — синтез геля диоксида кремния.

В теоретическом подходе к описанию кинетики газ — твердое тело (см., например, [2, с. 203]) выделяют раннюю стадию образования продуктов реакции, протекаю-

Т а б л и ц а 7. Энергия Гиббса различных реакций образования Si_3N_4 [81]

Реакция	— ΔG , кДж/моль, при T , К			
	600	1000	1400	1800
$3\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	493 (0,63) (0,004)	362 (65) (55)	242 (3200) (3000)	119,5 (26000)
$3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2 + \text{H}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	558 (0,00036)	614 (0,21)	676 (2,9)	744 (12)

П р и м е ч е н и е. В скобках приведено равновесное давление H_2O в паскалях.

щей путем адсорбции газа или диссоциации молекул на поверхности частиц, и образование зародышей.

При реакции азота с переходными металлами, которые могут заметно его растворять, соответствующие нитриды на стадии образования двумерной зародышевой структуры в значительном количестве не образуются. В случае других металлов рост зародышей охватывает всю реакционную поверхность. Дальнейший этап взаимодействия связан с образованием покрытия, которое может быть плотным или пористым (несплошным).

Если покрытие пористое, то газ проникает через несплошности (поры, трещины) и реакция протекает на границе раздела фаз. При формировании плотного покрытия реакция взаимодействия контролируется диффузией компонентов через поверхностный слой. Скорость адсорбции, пропорциональная давлению и поверхности ($t = \text{const}$), $dn/d\tau = kps_0$, является контролирующей стадией, если покрытие пористое; закон взаимодействия линейный.

В большинстве случаев процессы образования зародышей протекают с большей скоростью и основная стадия взаимодействия — рост пленки. При сферической геометрии частиц и пористом покрытии доля реакции пропорциональна времени по линейному закону $\Phi(\alpha) = k\tau/R_0$, а в случае плотного покрытия $\Phi(\alpha) = 2V_0k\tau/R_0^2$. В этих выражениях n — количество адсорбированных молекул; k — константа; p — давление газа; s_0 — удельная поверхность; R_0 — радиус частиц; V_0 — молярный объем твердой фазы; $\Phi(\alpha)$ — функция от доли (α) реакции.

При плотном покрытии кинетика реакции во многом определяется диффузией одного из реагентов через поверхностный слой покрытия. Одновременно с диффузией возможно протекание других процессов, таких, как хемосорбция и расщепление молекул, реакции на межфазных границах. Кинетика азотирования определяется самым медленным из них, поэтому параболический закон насыщения не является обязательным.

По аналогии с окислением монокристаллов, когда не наблюдается диссоциации молекул газа, полагают [77], что и кинетика азотирования монокристаллов кремния лимитируется подобным механизмом адсорбции.

Рассмотрим более подробно конкретные механизмы азотирования кремния, поскольку этот процесс — основной этап, предопределяющий свойства получаемых порошков и изделий из нитрида кремния. Предварительно следует отметить общие закономерности, присущие процессу азотирования кремния [2, с. 265].

Механизм взаимодействия кремния с азотом включает следующие основные стадии: транспорт азота к поверхности реагирования, адсорбцию, кристаллохимический акт образования зародышей и дальнейший их рост.

Структура пор сформированного брикета определяет лимитирующее звено кинетики азотирования. Если скорость процесса зависит от фильтрации газа, то поступление газа в поры увеличивает скорость реакции. В последнем случае скорость реакции постоянна во времени. Данные весового и рентгеноструктурного анализов показывают [82], что азотирование образцов кремния при 1370°C сопровождается образованием α - и β - Si_3N_4 . Характерно, что после определенного периода образование β - Si_3N_4 прекращается и суммарный выход Si_3N_4 обусловлен образованием α -фазы Si_3N_4 , которая получается только реакцией в газовой фазе (взаимодействие кремния или SiO с азотом), проходящей внутри нитевидных кристаллов, по форме близких к усам.

Во многих работах по азотированию кремния отмечается образование нитевидных кристаллов. Как известно, формирование их может осуществляться по двум механизмам: либо пар — кристалл, либо пар — жидкость — кристалл. Оба механизма могут иметь место применительно к Si_3N_4 с учетом влияния жидкой фазы на азотирование (и образование β -фазы) и отмеченных многообразных условий протекания газожидких реакций. Особенности механизма роста усов α - Si_3N_4 исследованы в работе [83]. Азотирование смеси $\text{Si} + \text{SiO}_2$ при 1350 — 1480°C в атмосфере $\text{N}_2 + 1\% \text{H}_2$ приводило к кристаллизации усов, причем наиболее благоприятные условия для их появления возникали при использовании в качестве подложки муллита (этот силикат оказался гораздо эффективнее графита). На вершине усов

обнаруживались капли, микрорентгеноспектральный анализ которых показал наличие металлических сплавов Al—Si, Fe—Si, Al—Fe—Si (присутствие железа и алюминия можно объяснить восстановлением муллита). Это дало основание предположить осуществление роста за счет механизма пар — жидкость — кристалл. Методами просвечивающей электронной микроскопии и высокорезающей съемки по Лауэ показано, что в нитевидных кристаллах с направлениями роста $\langle 1\bar{2}12 \rangle$ и $\langle 2\bar{4}21 \rangle$ имеются осевые дефекты типа винтовых дислокаций.

В целом при азотировании порошка кремния образование α - Si_3N_4 в продуктах реакции преобладает до температуры синтеза $\sim 1400^\circ\text{C}$. Нитевидные кристаллы α -фазы, образующиеся при относительно низких температурах, способствуют упрочнению реакционносвязанного материала. Увеличение количества тонкозернистого α - Si_3N_4 возможно при реакции в азотводородной смеси [$\sim 5 - 10\%$ (объемн.) H_2].

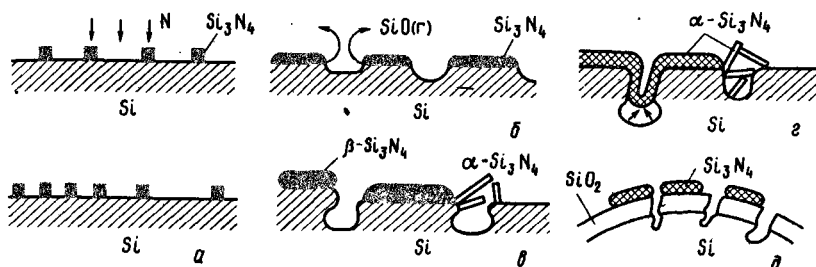


Рис. 12. Стадии взаимодействия азота с кремнием:

а — образование зародышей при низком давлении азота и (или) при высокой температуре либо при высоком давлении азота и (или) низкой температуре; б — рост зародышей по вертикали и по горизонтали; в, г — рост α - Si_3N_4 за счет газозависимых реакций; д — образование нитрида при наличии оксидной пленки

Следует отметить, что в образцах, содержащих примеси, α - Si_3N_4 образуется кристаллизацией аморфного нитрида кремния при температуре ниже 1250°C ; в образцах высокой чистоты эта фаза образуется при 1490°C . Проклеивание аморфных материалов, получаемых пиролизом имидов в системе Si—C—N, приводит к образованию β - Si_3N_4 при температуре ниже 900°C [84].

Некоторое представление о стадиях взаимодействия кремния с азотом дает схема, изображенная на рис. 12 [51]. Зародыши нитрида на поверхности кремния появляются в результате реакции последнего с хемосорбированным азотом. Их рост осуществляется за счет поверхностной диффузии и испарения — конденсации кремния. Для этой стадии характерна линейная зависимость степени превращения от времени ($n \approx 1$). Но нитридная пленка, постепенно покрывая всю поверхность кремния, соответственно снижает его доставку к фронту реакции, что сказывается на кинетике, и показатель n снижается.

Считают, что β - Si_3N_4 образуется в результате прямой реакции между кремнием и азотом, а α - Si_3N_4 оседает из газовой фазы. Взаимодействие кремния с азотом сопровождается разьедаением поверхности, образованием каверн вследствие испарения (рис. 12, б — г). В газовой фазе при этом отмечается образование субнитридов SiN , Si_2N [2, с. 265].

Соотношение фаз α/β при азотировании зависит не только от условий взаимодействия кремния с азотом, но и от дисперсности порошка кремния, содержания примесей.

Ниже приведен фазовый состав Si_3N_4 в результате азотирования при 1400°C в течение 50 ч [85]:

Размер частиц Si, мкм	4	20	80
Содержание примесей, % (по массе) :			
Fe	0,8	0,6	0,05

Al	0,4	0,05	0,05
O ₂	0,56	0,41	0,28
Плотность, кг/м ³	2650	2600	2450
Соотношение фаз, %:			
α-Si ₃ N ₄	71,7	52,9	28,0
β-Si ₃ N ₄	19,0	32,6	45,0
Si _{своб}	9,3	14,5	27,0

Одним из факторов, влияющих на кинетику азотирования кремния и фазовый состав продуктов реакции, является количество центров кристаллизации α- и β-фаз Si₃N₄. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по азотированию порошков кремния с различным содержанием добавок этих фаз [86].

Однако описанная картина взаимодействия кремния с азотом схематична и неполна, поскольку не учитывает влияния кислорода и других примесей в газовой и твердой фазах. Наличие пленки SiO₂ на кремнии, с одной стороны, контролирует доставку реагентов к фронту реакции, а с другой стороны — обуславливает протекание ряда реакций с образованием летучего монооксида. Дефекты в оксидной пленке приводят к локальному образованию Si₃N₄ в местах, где развиваются газофазные реакции (рис. 12, д).

Толщина пленки SiO₂ зависит от остаточного давления кислорода. По Вагнеру, различают два типа окисления кремния — пассивное и активное. В первом случае [$p_{O_2} > p_{SiO(r)}$] поверхность кремния покрывается защитной устойчивой пленкой SiO₂ и реакция окисления, как и азотирования, лимитируется диффузией через оксидную пленку. При активном окислении кремний переходит в газовую фазу в виде SiO и скорость окисления (азотирования) контролируется реакцией на поверхности.

Образование SiO(r) по схеме: $SiO_2(r) = SiO(r) + 1/2 O_2$ маловероятно, поскольку прохождение этой реакции требует поддержания давления кислорода $p_{O_2} \leq 5 \cdot 10^{-4}$ Па (1365°C). В обзоре [51] подробно проанализированы различные варианты протекания реакций при азотировании и окислении кремния. В азоте высокой чистоты ($p_{O_2} < 0,1$ Па) содержатся пары влаги ($p_{H_2O} \approx 1 \div 100$ Па), которые обуславливают генерацию паров кислорода, и условие пассивного окисления выполняется.

Более вероятной представляется реакция $SiO_2(r) + Si(r) = 2SiO(r)$, равновесие которой будет смещаться вправо (табл. 6), при условии $p_{O_2} \approx 1/2 p_{SiO}$. Для этой реакции при 1365°C $K_p = 3$ Па.

Монооксид кремния может в газовой фазе восстанавливаться азотом: $3SiO(r) + 2N_2 = Si_3N_4 + 3/2 O_2$. Протекание этой реакции слева направо лимитируется тоже давлением кислорода и поступлением паров SiO.

Монооксид кремния может образовываться также в результате взаимодействия паров воды с кремнием. Наконец, следует учитывать летучесть самого кремния, его парциальное давление при 1350°C составляет около 10^{-2} Па [скорость испарения $\sim 10^{-12}$ кг/(м² · с)]. Пары кремния, реагируя с азотом, образуют β-Si₃N₄, но выход этой фазы очень невелик.

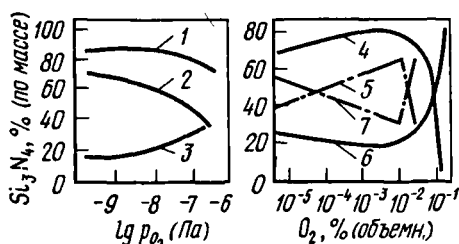
Наиболее важную роль при образовании Si₃N₄ играет реакция азотирования монооксида. Разберем, следуя Маульсону [51], некоторые особенности этой реакции (см. выше) для давления азота $\sim 10^5$ Па. Образование нитрида кремния лимитируется отводом кислорода из зоны реакции, для смещения равновесия слева направо давление кислорода должно быть менее 10^{-16} Па, что для обычных газовых сред трудно достижимо. Примерно такая же ситуация наблюдается и для примесей водяных паров. Добавки водорода повышают возможную концентрацию паров воды; так, 10 % (объемн.) H₂ увеличивают концентрацию равновесного давления водяных паров от 10^{-5} до 10^{-1} Па.

Анализ также показывает, что удаление SiO₂ с поверхности кремния в форме SiO возможно в том случае, если, как отмечалось выше, давление кислорода в прилегающем пространстве меньше 1/2 величины давления паров SiO.

Изучение роли парциального давления кислорода на степень азотирования кремния и на соотношение α - и β -модификаций Si_3N_4 показало [87, 88], что оно слабо влияет на суммарную кинетику азотирования (рис. 13, кривые 1 – 3), за исключением области высоких давлений ($p_{\text{O}_2} \gtrsim 10^{-7} \div 10^{-6}$ Па), где, помимо

Рис. 13. Влияние парциального давления кислорода p на кинетику азотирования и фазовый состав Si_3N_4 [87, 88]:

1 – $\alpha + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; 2 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; 3 – $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; 4, 5 – $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; 6, 7 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (— — — статические, — — — динамические условия азотирования)



Si_3N_4 , обнаружены фазы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и SiO_2 . Однако p_{O_2} существенно влияет на соотношение образующихся α - и β -фаз Si_3N_4 . Порошок кремния чистотой 99,99 % (размер частиц 3 мкм) азотировали по двухступенчатому режиму [87]: 1380°C,

Таблица 8. Влияние условий азотирования на химический и фазовый состав Si_3N_4 [88]

Концентрация, % (объемн.)	Состав Si_3N_4 , % (по массе)				
	N	O	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Si
<i>Статический режим: $p_{\text{N}_2} = 7$ кПа; $\text{CO}_2^* = 5 \cdot 10^{-6}$ % (объемн.)</i>					
$3,5 \cdot 10^{-5} \text{ H}_2\text{O}$	63,5	0,71	80	19	1
$1,4 \cdot 10^{-4} \text{ H}_2\text{O}$	61,8	0,60	81	19	< 1
$6 \cdot 10^{-4} \text{ H}_2\text{O}$	61,5	0,53	80	19	1
$3,5 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2\text{O}$	64,0	0,87	80	20	< 1
$4,4 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2\text{O}$	64,0	0,53	87	13	< 1
$6 \cdot 10^{-3} \text{ H}_2\text{O}$	64,1	0,54	90	10	< 1
<i>Динамический режим: $V_{\text{N}_2} = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$; $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ % (объемн.)</i>					
$5 \cdot 10^{-6} \text{ O}_2$	62,1	—	41	56	3
$1 \cdot 10^{-4} \text{ O}_2$	61,0	0,43	50	46	4
$1 \cdot 10^{-3} \text{ O}_2$	58,1	0,47	55	40	5
$1 \cdot 10^{-2} \text{ O}_2$	60,9	0,84	69	31	< 1
$2 \cdot 10^{-2} \text{ O}_2$	61,4	0,78	47	53	< 1
$5 \cdot 10^{-2} \text{ O}_2$	16,2	10,8	—	—	57
$1 \cdot 10^{-1} \text{ O}_2$	40	29,1	—	—	90
<i>Статический режим: $p_{\text{N}_2} = 7$ кПа; $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ % (объемн.)</i>					
$5 \cdot 10^{-6} \text{ O}_2$	63,2	—	75	25	< 1
$1 \cdot 10^{-4} \text{ O}_2$	62,5	1,0	73	23	4
$1 \cdot 10^{-3} \text{ O}_2$	62,5	0,48	80	20	< 1
$1 \cdot 10^{-2} \text{ O}_2$	62,1	0,48	80	20	< 1
$2 \cdot 10^{-2} \text{ O}_2$	61,7	0,70	77	23	< 1
$5 \cdot 10^{-2} \text{ O}_2$	60,6	0,63	75	25	< 1
$1 \cdot 10^{-1} \text{ O}_2$	62,3	0,88	69	31	< 1
$2 \cdot 10^{-1} \text{ O}_2$	56,0	4,13	5	70	4

1 ч и 1450°C, 4 ч при $p_{O_2} = 200 \div 0,2$ нПа (условия стабильности SiO_2). Снижение давления кислорода приводит к увеличению выхода β -фазы. Установлено, что отношение β/α фаз Si_3N_4 изменяется от 0,9 до 4 при изменении парциального давления кислорода от 0,2 мкПа до 0,2 нПа.

При варьировании содержания кислорода в азоте максимальное содержание α - Si_3N_4 отмечено при $C_{O_2} \approx 10^{-2}$ % (объемн.). В статических условиях выход α - Si_3N_4 больше (рис. 13, кривые 4–7).

Влияние мелких количеств примесей на азотирование кремния [размер частиц 25–75 мкм; содержание примесей, % (по массе): Fe 0,65; Al 0,28; Ca 0,27; Ti 0,06; O_2 0,5] показано в табл. 8. Режим насыщения образцов плотностью 1580 кг/м³ следующий: 1250°C, 2 ч; 1350°C, 50 ч; 1450°C, 10 ч. Конечная плотность равна 2550–2600 кг/м³. Возрастание концентрации воды в азоте от $3,5 \cdot 10^{-5}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ % (объемн.) заметно снижает содержание кислорода и повышает отношение α/β в получаемом Si_3N_4 . Из табл. 8 следует также, что оптимальной концентрацией кислорода для синтеза Si_3N_4 с малым ($\leq 0,5$ %) содержанием кислорода являются 10^{-3} – 10^{-4} для динамического и 10^{-2} – 10^{-3} % (объемн.) O_2 для статического режимов азотирования. В целом возрастание содержания воды и кислорода в азоте приводит к росту фазы α - Si_3N_4 , поскольку, как отмечалось ранее, ее образование возможно в результате реакции $SiO(r)$ с азотом, а β -фаза получается непосредственным взаимодействием кремния с азотом. В динамических условиях парциальное давление $SiO(r)$ снижается и выход α - Si_3N_4 меньше.

Каталитическое действие небольших количеств водорода в азоте на кинетику азотирования кремния отмечается в ряде исследований. При этом наибольший эффект наблюдается при низких температурах синтеза.

Влияние водорода более заметно проявляется в образовании α -фазы Si_3N_4 вследствие повышения парциального давления газообразного монооксида кремния за счет восстановления диоксида кремния водородом [89]. Об этом свидетельствует, в частности, масс-спектрометрический анализ продуктов реакций при азотировании кремния в смеси азот–водород [79]. Вообще при азотировании в присутствии водорода вероятно протекание серии последовательных реакций, приводящих к возрастанию p_{SiO} . Следует отметить, что водород не только ускоряет синтез Si_3N_4 , но и оказывает заметное влияние на формирование структуры и свойства реакционно-связанного нитрида кремния.

В качестве иллюстрации роли водорода при получении Si_3N_4 могут служить результаты азотирования двух сортов порошка кремния в среде 95 % (по массе) N_2 –5 % (по массе) H_2 по двухступенчатому режиму [86]: выдержка при 1000°C, 2 ч и дальнейшее насыщение при 1365°C в течение 2 и 4 ч (режим II), а также азотирование при 1365°C ($\tau = 2 \div 4$ ч) без предварительной низкотемпературной стадии взаимодействия (режим I):

Размер частиц Si, мкм	23	20
Содержание примесей в Si, % (по массе):		
Al	0,67	0,45
Fe	0,76	0,43
Ca	0,06	0,03
Cu	0	0,45
O	1,6	0,3
Содержание Si_3N_4 при азотировании, % (по массе)*:		
α - Si_3N_4	13–18/28–24	15–23/34–23
β - Si_3N_4	16–25/33–50	18–30/60–67

Примечание. Состав фаз Si_3N_4 приведен с учетом непрореагировавшего Si.

* В числителе – по режиму I, в знаменателе – по режиму II.

Интересные данные о влиянии состава газовой фазы на азотирование кремния получены при изучении добавок сернистого водорода. Азотирование тонкого по-

рошка кремния при 1480°C в среде $90\text{ N}_2 - 8\% \text{ H}_2 - 2\% \text{ H}_2\text{S}$ привело к образованию 98% β -фазы Si_3N_4 в виде нитевидных кристаллов, что связывают с газофазными реакциями с участием летучих сульфидов кремния [84]. Снижение температуры азотирования до 1350°C способствовало повышению доли α -фазы и изменению морфологии кристаллов.

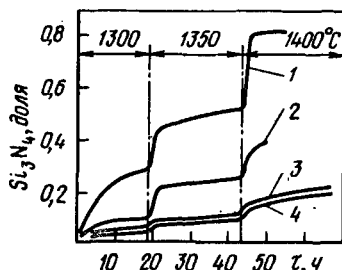
Большое влияние на кинетику нитридообразования оказывают примеси в кремнии. Часто для ускорения кинетики азотирования кремния вводят малые количества добавок железа, кобальта, алюминия и других металлов и соединений. При азотировании кремния с добавками металлов при их выборе следует учитывать, чтобы соответствующие им нитриды были менее устойчивыми (например, нитриды Fe, Mn, Cu), чем нитрид кремния. Известно, что прочность связи $\text{N} \equiv \text{N}$ в молекуле азота высока. При взаимодействии молекулярного азота с d -металлом (Fe — наиболее характерный катализатор) энергетически выгоден комплекс $\text{Fe}-\text{N} \equiv \text{N}$,

однако в π -комплексе $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \end{array}$ разрыхление связи $\text{N} \equiv \text{N}$ больше. Предполагают,

что молекулярный азот, реагируя с группой атомов железа, сначала образует торцевой (линейный) комплекс, далее, по мере внедрения азота в решетку металла (преимущественно по грани $\{100\}$) усиливается дестабилизация связи $\text{N} \equiv \text{N}$, которая сопровождается деформацией решетки, т.е. процесс взаимодействия азота с железом должен легче протекать на дефектных структурах [90].

Рис. 14. Кинетика азотирования (99,998% N) кремния чистотой 99,99%:

1 — 12% Fe ($\alpha/\beta = 2,7$); 2 — 1% Fe ($\alpha/\beta = 4,5$); 3 — 0,1% Fe ($\alpha/\beta = 2$); 4 — чистый кремний ($\alpha/\beta = 3,52$)



На рис. 14 показано влияние добавок железа при различных температурах на кинетику превращения $\text{Si}-\text{Si}_3\text{N}_4$. Эти опыты проводили на тонкодисперсном порошке кремния (удельная поверхность $\sim 1500\text{ м}^2/\text{кг}$), спрессованном при давлении 175 МПа в брикеты высотой 1 мм и диаметром 8 мм [91]. Как видно, кинетика азотирования характеризуется быстрым затуханием, причем добавки железа, повышая скорость образования Si_3N_4 , при различных температурах по-разному сказываются на кинетических константах. Важно отметить также, что естественные примеси железа в порошке кремния (до $\sim 1\%$) оказывали более значительное влияние на азотирование, чем добавки железа к порошку кремния. Существенно повышало долю превращения использование кремниевых геттеров, который способствовал удалению примесей кислорода из системы.

Механизм влияния железа на кинетику азотирования связывают с образованием жидких силицидных фаз (типа FeSi , $t_{\text{пл}} = 1443^{\circ}\text{C}$; FeSi_2 , $t_{\text{пл}} = 1243^{\circ}\text{C}$), которые способствуют росту β - Si_3N_4 за счет диффузии азота в этих фазах, но одновременно, катализируя удаление оксидных пленок, активируют испарение кремния и его монооксида, что приводит к образованию α - Si_3N_4 .

Наглядно влияние железа на характер азотирования кремния видно на рис. 15. Оксидная пленка удаляется в виде SiO , а α - Si_3N_4 образуется при испарении кремния и β - Si_3N_4 синтезируется путем диффузии азота через жидкий FeSi_2 .

Непрерывное испарение SiO возможно при удалении кислорода. Предполагается, что этому способствует железо, активируя окисление кремния [51]. Исчезновение SiO^+ из спектра газовой фазы при азотировании сплава $\text{Si} - 3,5\% \text{ Fe}$ (табл. 9), видимо, связано с реакцией железа с кислородом и SiO [79]. Железо расстекловывает аморфные пленки SiO_2 .

Снаружи на границе раздела твердое тело — газ парциальное давление кислорода фиксируется чистотой азотируемого газа ($p_{\text{O}_2} \approx 1\text{ кПа}$), а $p_{\text{SiO}} = 0$. Динами-

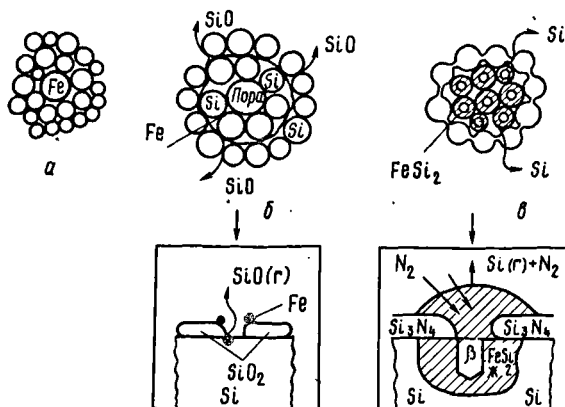


Рис. 15. Схема азотирования кремния с добавкой железа [92]:

а — исходное состояние; б — удаление оксидной пленки; в — синтез α - Si_3N_4 в газовой фазе и синтез β - Si_3N_4 диффузией азота в кремний через жидкий FeSi_2

ческое равновесие устанавливается, когда диффузионный поток монооксида кремния из компактного кремния равен диффузионному потоку кислорода в обратном направлении, т.е. $J_{\text{SiO}} = J_{\text{O}_2}$.

Для удаления SiO необходимо, чтобы $J_{\text{SiO}} > J_{\text{O}_2}$. Добавки железа, не оказывая влияния при высоких парциальных давлениях кислорода, при $p_{\text{O}_2} < 13,3$ Па ($t = 1370^\circ\text{C}$) на два-три порядка ускоряют кинетику окисления кремния [92]. В результате отмеченного выше расстекловывания и разрушения под влиянием железа поверхностной пленки SiO_2 , окисление кремния переходит в режим активного окисления, поскольку диоксид кремния непрерывно удаляется с поверхности по реакции: $\text{SiO}_2(t) + \text{Si}(t) = 2\text{SiO}(g)$. В табл. 10 показано влияние железа и других добавок на азотирование кремния.

Из данных табл. 10 видно, что некоторые добавки повышают долю нитридообразования, меняя соответственно соотношение α - и β -фаз, а щелочные металлы, наоборот, замедляют азотирование кремния. Интересно отметить, что добавка 1 %

Таблица 9. Концентрация SiO^+ и N^+ в газовой фазе при азотировании кремния [79]

Образец	Атмосфера азота	Давление, кПа	$\text{SiO}^+/\text{N}_2^+ \cdot 10^{-3}$ при $t, ^\circ\text{C}$		
			1300	1350	1400
Si в лодочке из Al_2O_3	Сухой	16—21	2,8	4,0	4,5
	Увлажненный	21	—	3,8	—
	$\text{N} + 2,1\%$ (объемн.) H_2	21	—	4,5	—
Si в лодочке из BN	Сухой	10—15	4,0	5,5	3,2
	Увлажненный	10	1,6	3,8	—
	"	7	1,0	—	—
Si в геттере из тантала	Сухой	7	18	21	12
Si + 3,5 % (по массе) Fe в засыпке из BN	"	57	—	0,02	—

Т а б л и ц а 10. Влияние добавок на азотирование кремния [2, с. 289; 93]

Номер пп.	Добавка	Степень превраще- ния Si в Si ₃ N ₄	α / β	Номер пп.	Добавка	Степень превраще- ния Si в Si ₃ N ₄	α / β
1	Чистый Si	36	2,6	9	Na(Na ₂ CO ₃)	28	3,0
2	Fe(FeSi ₂)	60	1,7	10	Na(NaOH)	27	2,9
3	Cr(CrSi ₂)	57	2,0	11	Li(Li ₂ CO ₃)	26	5,5
4	Cr(Cr ₂ O ₃)	51	1,1	12	Чистый Si	68	0,12
5	Ca(CaO)	46	2,5	13	NaF	49	2,4
6	Ca(CaSiO ₄)	49	2,8	14	CaF ₂	60	1,8
7	Al(Al ₂ O ₃)	36	2,0	15	AlF ₃	65	0,31
8	Al(Al)	36	1,8				

П р и м е ч а н и е. Добавка соединений: № 2 – 11 в количестве 0,5 – 1 % (по массе), $t_{\text{азот}} = 1350^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{азот}} = 24$ ч; № 13 – 15 в количестве 1 % (по массе), $t_{\text{азот}} = 1365^{\circ}\text{C}$, $\tau_{\text{азот}} = 8$ ч.

(по массе) Fe не оказывает влияния на кинетику азотирования жидкого кремния (1713 – 1753 К). В то же время добавки титана, гафния [1 % (по массе)] существенно ускоряют кинетику взаимодействия. Энергия активации процесса синтеза Si₃N₄ снижается с 460 кДж/моль при насыщении чистого кремния и сплава Si – 1 % (по массе) Fe до 364 и 247 кДж/моль в случае азотирования Si – 1 % (по массе) Ti и Si – 1 % (по массе) Hf [94].

Кинетика образования Si₃N₄ существенно интенсифицируется при азотировании кремния высокой чистоты с добавкой 0,5 % (по массе) Fe в атмосфере 95 % (объемн.) N₂ – 5 % (объемн.) H₂ в сравнении с нитрированием кремния в среде 95 % (объемн.) N₂ – 5 % (объемн.) H₂, либо Si + 0,5 % (по массе) Fe в чистом азоте [95]. Механизм влияния добавок выяснен недостаточно детально; появление жидкой фазы, как отмечено в разд. 1, способствуя протеканию реакции растворения – осаждение, интенсифицирует превращение $\alpha \rightarrow \beta$. Влияние фторида кальция на азотирование кремния связывают с протеканием следующих реакций: $\text{Si (т)} + \text{CaF}_2 \text{ (т)} = \text{SiF}_4 \text{ (г)} + \text{Ca (ж)}$; $\text{SiF}_4 \text{ (г)} + \text{Si (т)} = 2\text{SiF}_2 \text{ (г)}$; $6\text{SiF}_2 \text{ (г)} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{SiF}_4 \text{ (г)}$. Выделяющийся при этом жидкий кальций реагирует с кислородом, образуя оксид и силикат кальция, т.е. равновесие первой реакции сдвинуто вправо. Образование четырехфтористого кремния в последней реакции способствует регенерации SiF₂.

Сравнение кинетики азотирования чистого порошка кремния [чистота 97,78 %, размер частиц 45 – 60 мкм, содержание примесей, % (по массе) : Fe 0,99; Al 0,21; Ca 0,94, C 0,02] и с добавками 1 % (по массе) BaF₂ показывает [96], что в интервале температур 1305 – 1375^oC насыщение чистого кремния подчиняется параболическому закону ($Q = 385,4$ кДж/моль). Это свидетельствует о диффузионном механизме взаимодействия, который контролируется диффузией азота через продукты реакции к несвязанному кремнию, диффузией кремния в противоположном направлении или диффузией азота через слой SiO₂, присутствующий на поверхности частиц. Азотирование (1115 – 1250^oC) кремния с добавкой BaF₂ следует линейному закону ($Q = 96,2$ кДж/моль), т.е. образование Si₃N₄ лимитируется скоростью реакции кремния с азотом, протекающей с образованием промежуточного соединения SiF₄. Выше температуры плавления BaF₂ (1260^oC) линейный закон азотирования нарушается.

При азотировании смеси кремния марки Кр1 с алюминиевой пудрой ПП1 [чешуйчатая форма частиц ~ 40 мкм длиной, содержание примесей, % (по массе) : Si 0,3, Mg 0,2, Fe 0,1] в азоте и аммиаке при различном атомном отношении Si/Al уста-

новлено [97], что при 1000 — 1450°C не достигается полного превращения кремния и алюминия в соответствующие нитриды, при этом Si_3N_4 образуется только при температуре выше 1300°C. В присутствии алюминия процесс азотирования кремния тормозится в результате вероятного восстановления Si_3N_4 по реакции: $4\text{Al}(\text{ж}) + \text{Si}_3\text{N}_4 = 4\text{AlN} + 3\text{Si}(\text{т. ж})$. Вместе с тем жидкий алюминий смачивает частицы кремния и образующийся AlN на поверхности частиц блокирует доступ азота к кремнию. При плавлении кремния AlN разрушается и образование Si_3N_4 ускоряется. Фазовый состав Si_3N_4 зависит от содержания алюминия. В частности, при $\text{Al/Si} = 4/1$ существует только $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

При совместном азотировании кремния и алюминия при 1400 — 1450°C синтезируются твердые растворы на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

В работе [98] авторы попытались проанализировать закономерности преимущественного образования α - и β -модификаций Si_3N_4 при различных условиях азотирования кремния и его соединений. Анализ опытных данных привел к выводу о том, что формирование той или иной модификации нитрида кремния зависит не столько от температурных условий, сколько от наличия примесей. Если последние являются донорами электронов, то образуется преимущественно β -фаза; акцепторные примеси (железо, кислород, галогены) способствуют появлению α -фазы. Заметим, что этот вывод противоречит некоторым отмеченным ранее результатам и "электронный" подход к анализу сложных процессов, идущих при азотировании и зависящих также от кинетических факторов, может не учитывать всех обстоятельств.

Получение β' -сиалонов при азотировании (1200 — 1400°C) смесей порошков $\text{Si} - \text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $\text{Si} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ рассмотрено в работах [99, 100].

Наконец, специфическая особенность реакций кремния с азотом состоит в большом экзотермическом эффекте, который играет значительную роль в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и при получении реакционно-связанного Si_3N_4 . В работе [101] рассчитаны температурные профили, возникающие при азотировании прессовок из порошка кремния в зависимости от внешней температуры и размеров прессовки. Повышение температуры в результате экзотермичности реакции при температуре азотирования 1350 — 1370°C и радиусе прессовки 5 см может составлять несколько десятков градусов в центре и на поверхности.

Рассмотренные особенности азотирования кремния наглядно показывают сложность и многообразие этого процесса в зависимости от условий азотирования (температура, давление, состав газовой фазы), дисперсности порошка кремния, наличия в нем примесей или специально введенных тех или иных добавок. Как будет видно из дальнейшего рассмотрения, для интенсификации уплотнения и получения нитридо-кремниевых материалов с высоким уровнем физико-механических свойств предпочтительно использование порошков Si_3N_4 с максимальным содержанием α -фазы. Из проведенного анализа следует, что регулировать выход α -фазы при синтезе нитрида кремния, помимо температуры и давления газовой азотсодержащей среды, можно за счет поддержания в ней определенных концентраций кислорода, паров воды, водорода, используя добавки металлов и соединений к порошку кремния.

Глава II. ТЕХНОЛОГИЯ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Технологические приемы получения изделий из нитрида кремния разнообразны. С одной стороны, они основаны на методах порошковой металлургии: получение порошков, формование, спекание, горячее прессование, так называемое реакционное спекание и др. С другой стороны, в технологии нитрида кремния для получения пленок, покрытий, монокристаллов определенную роль играет и газофазная металлургия. По сравнению с другими тугоплавкими соединениями (карбидами, боридами

и пр.) только методы плавки Si_3N_4 не получили еще распространения, очевидно, в связи с особенностями его диссоциации.

Основные методы получения порошков и изделий из нитрида кремния могут быть условно классифицированы по характеру процессов следующим образом [5]:

1. Азотирование кремния (с разновидностями — обычный синтез, восстановление и синтез, ПХС и СВС; азотирование спрессованных порошков кремния (реакционное спекание); используется для получения порошков, покрытий, нитевидных кристаллов, пленок, изделий.

2. Разложение соединений и осаждение из газовой фазы (с разновидностями — термическая диссоциация соединений, осаждение из газовой фазы); используется для получения порошков, покрытий, монокристаллов.

3. Формование и спекание порошков (с разновидностями — прессование (формование) и спекание, горячее прессование); используется для получения изделий.

Эта классификация дает представление о различных технологических методах изготовления материалов на основе Si_3N_4 . Разнообразие этих методов определяет уровень физико-механических, физико-химических и служебных свойств, отражая таким образом различные области применения Si_3N_4 (конструкционные материалы, инструментальные материалы, материалы со специальными физическими свойствами).

Ниже рассмотрены особенности основных методов получения порошков и изделий из нитрида кремния и материалов на его основе.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ

Для получения порошков Si_3N_4 характерны обычные для порошковой металлургии приемы — методы прямого синтеза в различных вариантах, термическая диссоциация и осаждение из газовой фазы, а также механическое измельчение как дополнительный вид обработки. Распыление и электролиз, насколько известно, применительно к получению порошков Si_3N_4 пока не использовали.

Методы термической диссоциации и осаждения из газовой фазы применительно к получению порошков Si_3N_4 также не получили еще достаточного распространения, поэтому основное внимание далее уделено методам синтеза.

Методы синтеза. Из анализа особенностей взаимодействия кремния с азотом (гл. I, разд. 4), вытекает, что в силу невысокой температуры плавления кремния длительность его насыщения азотом может быть значительной (см. рис. 14).

Для получения Si_3N_4 азотированием кремния целесообразно применять чистые порошки средней дисперсности ($\sim 50 - 100$ мкм или несколько менее), а также с добавками (MgN , BeO , BaF_2 и др.); использование более грубых и мелких порошков нежелательно, поскольку первые для образования Si_3N_4 требуют довольно длительных выдержек, вторые могут спекаться на стадии азотирования. В частности, при полу-

чении нитрида кремния нагреванием кремния в атмосфере азота при 1300°C оптимальный размер частиц кремния составляет 80 мкм; при этом порошок Si_3N_4 получается крупностью 1 — 10 мкм [1]. Технологический процесс азотирования проводят обычно в две стадии — первую при температуре на 100 — 250°C ниже температуры плавления кремния до связывания в Si_3N_4 примерно 30 — 40 % Si ($\tau \approx 10 \div 20$ ч). На втором этапе ($1450 - 1650^{\circ}\text{C}$) осуществляют окончательное азотирование.

Интересное наблюдение [1] сделано при азотировании сплавов кремния с железом, марганцем, никелем, которое сопровождается образованием Si_3N_4 со структурой, отличной от α - и β -фаз, но при химическом выделении из сплава нитрид кремния переходит в α - Si_3N_4 .

В ранних работах по получению нитрида кремния, обобщение результатов которых выполнено, например, в работе [1], описана промышленная технология получения Si_3N_4 технической чистоты, основанная на двухступенчатом азотировании кремния: 1300 — 1350 и 1500 — 1550°C с выдержкой по 30 ч на обеих стадиях. Синтезированный Si_3N_4 содержит, % (по массе): $\text{Si}_{\text{общ}}$ 58 — 59, N 35 — 38, $\text{Si}_{\text{своб}}$ до 20. Кремний перед азотированием дробят, измельчают, отмывают от железа.

Рассмотрим более подробно работы, выполненные в последнее время. Как следует из изучения специфики взаимодействия кремния с азотом (см. гл. I, разд. 4), для получения чистого Si_3N_4 азотированием кремния при температуре менее 1400°C требуются чрезвычайно малые парциальные давления кислорода и азота ($p_{\text{O}_2} \approx 1$ аПа, $p_{\text{N}} \approx 10$ Па), что в реальных условиях принципиально трудно осуществимо. Использование жидких сплавов Si—Fe позволяет снизить активность кремния, что обеспечивает возможность увеличить парциальные давления азота и кислорода до практически контролируемых величин: $p_{\text{N}} \approx 0,1$ МПа; $p_{\text{O}_2} \approx 1$ фПа (1300°C).

Нитрид кремния в строго контролируемых условиях (при определенных парциальных давлениях кислорода и азота) получен [78, с. 210] в лабораторной установке, реакционное пространство которой имеет две зоны нагрева. Верхняя зона нагрета до 700 — 900°C . Здесь помещается смесь $\text{Me} - \text{Me}_x\text{O}_y$, которая в равновесии с газовой средой $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ поддерживает заданный низкий потенциал кислорода. Строгая пропорция $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ достигается контролем дозирования газовой смеси $\text{N}_2 - \text{H}_2$. Опробовано несколько различных систем $\text{Mn} - \text{MnO}$, $\text{Cr} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Zr} - \text{ZrO}_2$, $\text{Ti} - \text{TiO}_2$, $\text{Si} - \text{SiO}_2$, для которых температурные изменения равновесных давлений кислорода точно известны. В нижнюю зону после достижения равновесных давлений газов азота и кислорода вводят образец кремния для азотирования. Данная процедура получения Si_3N_4 трудоемка, длительна и представляет интерес для построения термодинамических диаграмм, оценок термодинамических характеристик. Для практических целей (получение порошков, изделий) обычно применяют прямое азотирование кремния в контролируемых условиях (температура, чистота газа, кремния).

Экспериментально показано [2, с. 315], что двустадийность процесса азотирования кремния (I стадия: 1280 — 1330°C , 10 ч; II стадия: 1355 —

1450°C, 8 ч), использование атмосферы чистого эммиака, применение тонких порошков кремния ($d \leq 53$ мкм) обеспечивают получение порошка Si_3N_4 , содержащего не более 5 % $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Высокопроизводительный процесс получения порошка Si_3N_4 (> 90 % α -фазы) технической чистоты ($\text{Si}_3\text{N}_4 > 92$ %) осуществляют¹ азотированием порошка кремния чистотой 96,7 %, крупностью < 160 мкм в вертикальной печи диаметром 3 м и высотой 8 м. Порошок вводят сверху печи, где в реакционной зоне при 1300 – 1500°C синтезируется Si_3N_4 . Продукт синтеза оседает на дно печи и выгружается раз в три дня.

Выше отмечено, что азотирование кремния в присутствии железа (Fe_2O_3 , FeCl_3) проходит практически до конца с образованием преимущественно $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Высокий выход порошка Si_3N_4 (97,8 %) реализован² в процессе азотирования при 1350°C в течение 5 ч гранулированных сфер диаметром 10 – 50 мм из порошка кремния крупностью < 160 мкм, содержащего 3 % Fe_2O_3 . В полученном порошке количество $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ составляет 94,6 %.

Нагревание смеси кремнезема с углеродом в атмосфере азота при 1000 – 1800°C показало [1], что реакция $3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}$ идет с преобладающим образованием карбида кремния; выход Si_3N_4 в этой области температур не превышает 2 – 4 %. Добавление к шихте 10 % оксида железа позволяет сдвинуть эту реакцию в сторону образования Si_3N_4 , который от соединений железа отмывают соляной кислотой.

Нитрид кремния (β -фаза) получен нагреванием смеси вулканического пепла [состава, % (по массе): SiO_2 63,7; Al_2O_3 19,6; $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 3,8; CaO 5,4; MgO 1,2; Na_2O 5; K_2O 1] и алюминиевого порошка [20 – 50 % (по массе)] при 1400°C в течение 5 ч в азоте [19].

Для получения порошка нитрида кремния α -модификации методом восстановления двуокиси кремния углеродом в атмосфере азота или эммиака известно несколько вариантов применяемых исходных компонентов и их количественного соотношения.

Так, в работе [102] сообщается о разработке технологии синтеза особочистого высокоактивного порошка Si_3N_4 восстановлением диоксида кремния. Размер частиц порошка нитрида кремния 0,5 – 1 мкм, содержание $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 > 95$ %, металлических примесей $< 0,1$ %.

Высокое содержание α -фазы нитрида кремния (до 90 %) реализуется³ при нагревании в атмосфере азота при 1350 – 1700°C смеси порошков SiO_2 и аморфного угля в отношении $\geq 0,6 : 1$.

Большой выход порошка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (основная примесь SiC) достигнут⁴ при использовании смеси из аморфной SiO_2 с размером частиц 0,1 мкм, аморфного углерода и кремния ($d = 0,5$ мкм) в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{C} =$

¹ Заявка № 52 – 80628 (Япония), 1979.

² Заявка № 54 – 15499 (Япония), 1979.

³ Заявка 52904-99 (Япония), 1977.

⁴ Заявка 53-137899 (Япония), 1978.

= 1: 0,01 ÷ 0,1. Порошок α - Si_3N_4 высокой чистоты синтезируется¹ в случае $\text{SiO}_2 : \text{C} : \text{Si} = 1 : 0,4 \div 4 : 0,1 \div 2$.

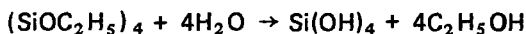
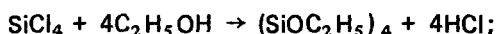
В смесь порошков диоксида кремния и углерода в качестве зародышей, служащих центрами кристаллизации, которые инициируют синтез Si_3N_4 , дополнительно вводят порошок нитрида кремния, например, используя состав² $\text{SiO}_2 : \text{C} : (\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}) = 1:0,4 \div 4:0,005 \div 1$, или его соединение, в частности $(\text{SiN}_2)\text{NH}$, дающее при разложении Si_3N_4 . В последнем случае рекомендуется³ следующее отношение компонентов — $\text{SiO}_2 : \text{C} : (\text{SiN}_2)\text{NH} = 1:0,4 \div 4:0,0005 \div 2$. В рассмотренных примерах углерод после процедуры синтеза Si_3N_4 удаляют обжигом порошка в окислительной атмосфере при 600 — 800°C.

Исследование азотирования синтетической и природной аморфной SiO_2 в атмосфере аммиака, являющегося одновременно восстановителем и азотирующим агентом, показало, что преимущественно образуется $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [103]. При введении в аммиак 1 — 2 % CO или добавках в шихту по 5 — 10 % $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ и Si_3N_4 , играющих роль центров кристаллизации, активируются реакции синтеза.

Для получения сиалоновых порошков общей формулы $\text{Si}_{6-2}\text{Al}_2\text{N}_{8-2}\text{O}_2$ восстановление в азотсодержащей атмосфере диоксида кремния углеродом проводят⁴ совместно с AlN и Al_2O_3 . В зависимости от требуемого состава β' -сиалона в шихту вводят также $\text{SiAl}_4\text{N}_4\text{O}_2$, $\text{SiAl}_5\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{SiAl}_6\text{N}_6\text{O}_2$ или $\text{SiAl}_6\text{N}_3\text{O}_2$.

Ультратонкие порошки Si_3N_4 получены восстановлением геля диоксида кремния и азотированием кремния в азоте и аммиаке по реакциям, приведенным в табл. 7 [81].

Полученный в виде геля гидроксид $\text{Si}(\text{OH})_4$ по схеме:



после промывки в изопропиловом спирте для перевода в гель SiO_2 сушат при 155°C в течение 60 ч. В зависимости от условий азотирования геля SiO_2 получают аморфные либо кристаллические порошки нитрида кремния, свойства которых приведены ниже [81]:

Температура
синтеза

($\tau = 24$ ч), °C:

NH_3	1000	1200	1350	1000+1350	1000
N_2	—	—	—	—	1350
$\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, кг/м ³ ..	840	460	460*	460*	260*

Температура
синтеза

($\tau = 24$ ч), °C:

NH_3	1000	1000	—	—
---------------------	------	------	---	---

¹ Пат. 50-113762 (Япония), 1979.

² Пат. 52-16037 (Япония), 1979.

³ Пат. 53-26596 (Япония), 1979.

⁴ Заявка 55-116603 (Япония), 1980.

N ₂	1350 (2 ч)	1350 (12 ч)	1000	1200
$\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}$, кг/м ³ ..	300	380	380	—

* Кристаллическая структура Si₃N₄, в остальных случаях — аморфная.

Порошок Si₃N₄ преимущественно α -фазы ($\leq 5\%$ β -Si₃N₄) методом золь-гель-процесса получен нитрированием при 1400°C ($\tau = 17$ ч) геля диоксида кремния совместно с углеродом в пропорции SiO₂ : C = 1;2 [104].

Термодинамический анализ изменения энергии Гиббса реакции $2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}_3\text{N}_4 = 4\text{AlN} + 3\text{SiO}_2$ показывает [81], что Si₃N₄ устойчив в присутствии кристаллического Al₂O₃, т.е. при всех условиях взаимодействия Al₂O₃ растворяется в Si₃N₄ с образованием β' -сиалона. В случае использования аморфного Al₂O₃ получение β' -сиалона восстановлением в атмосфере аммиака геля SiO₂ и азотированием кремния в присутствии Al(OH)₃ возможно при температуре выше 1000°C.

В последние годы при изготовлении тугоплавких соединений получает более широкое развитие СВС. Этот метод основан на инициировании химической реакции за счет локального разогрева и дальнейшего самопроизвольного распространения фронта горения в порошковых смесях, что сопровождается саморазогревом и образованием соответствующих соединений [105]. Значительный тепловой эффект реакции взаимодействия азота с кремнием является хорошей предпосылкой для получения нитрида кремния методом СВС, однако невысокая температура плавления кремния осложняет одностадийное проведение процесса. Для снижения температуры и скорости горения практикуют разбавление кремния нитридом кремния или инертным разбавителем; насыщение осуществляют также в две стадии с промежуточным размолом. В последнем случае процесс проводят в реакторах под давлением азота около 8 МПа; после I стадии содержание азота в кремнии составляет около 26 %, после II стадии — около 37 — 38 %.

ПХС — перспективный метод получения ультратонких порошков тугоплавких соединений (карбидов, нитридов и др.) [106]. Синтез проводят в низкотемпературной плазме (5000 — 10000 К). В качестве исходных веществ при синтезе нитридов используют, как правило, порошки металлов, а также галогениды, оксиды.

Сведения о ПХС нитрида кремния немногочисленны. Можно отметить исследования по синтезу Si₃N₄ в высокотемпературном потоке азота, создаваемом высокочастотным генератором ВЧИ-63/5 [анодная мощность 60 — 75 кВт, расход азота $(2,2 \div 2,9) \cdot 10^{-3}$ м³/с] с использованием кремния 98,9 % чистоты и азота высокой чистоты [107, 108].

Схема установки показана на рис. 16. Она состоит из кварцевой разрядной трубы диаметром 70 мм; водоохлаждаемого реактора диаметром 150 мм, теплообменников для охлаждения потока и рукавного фильтра для улавливания продуктов реакции. Образование нитрида кремния (смесь α - и β -фаз) происходит только при полном испарении исходного порошка кремния и последующей закалке продуктов реакции.

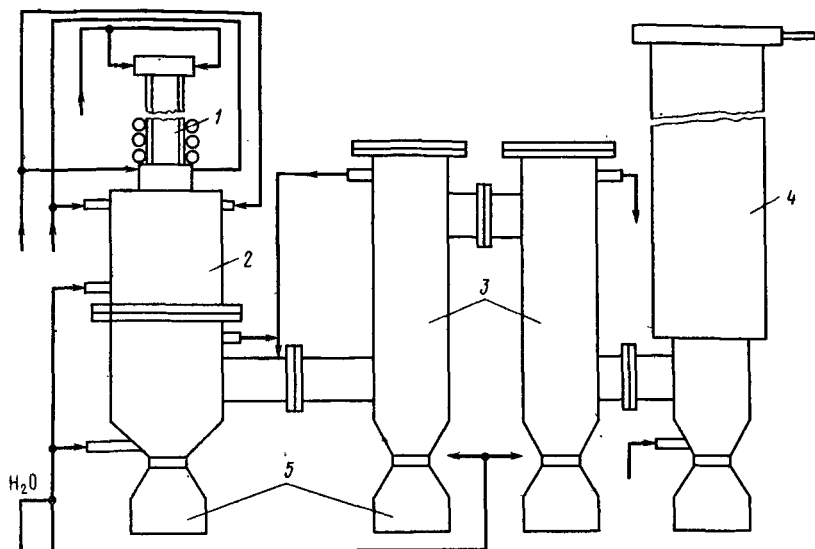


Рис. 16. Схема установки для получения Si_3N_4 плазмохимическим синтезом [107]: 1 — разрядная труба; 2 — реактор; 3 — циклоны; 4 — фильтры; 5 — бункер

Для повышения производительности ПХС Si_3N_4 и других тугоплавких нитридов предлагается¹ порошки металлов непрерывно вводить в струю азотно-аргонной плазмы ($\sim 8000^\circ\text{C}$) в псевдоожигенном состоянии (предпочтительно в азоте или аргоне), после реакции в несколько миллисекунд продукты резко охлаждают струей жидкого аргона.

Плазмохимические порошки обычно имеют размеры 0,01 — 0,1 мкм. Удельная поверхность их равна 10000 — 70000 $\text{м}^2/\text{кг}$ [109]. Частицы имеют правильную геометрическую форму; возможно получение монокристаллических частиц с высокой дефектностью кристаллической решетки.

Порошок Si_3N_4 , получаемый ПХС, состоит из смеси α - и β -фаз и содержит [107], %: N 36,0 — 37,2; $\text{Si}_{\text{своб}}$ 2 — 4; $\text{Si}_{\text{общ}}$ 59 — 63; O до 5 %. Размер частиц порошка 0,05 — 0,8 мкм, удельная поверхность равна 42000 — 50000 $\text{м}^2/\text{кг}$. При использовании частиц кремния с близкими размерами (например, 40 — 50 или 50 — 63 мкм) получается однородный по размерам ($\lesssim 1$ мкм) порошок Si_3N_4 [108]. Укрупнение частиц кремния или большая разница в размерах частиц приводит к образованию порошка Si_3N_4 с различным набором фракций.

Ультратонкий (5 — 15 нм) аморфный порошок Si_3N_4 получен в дуговой плазме из смеси SiCl_4 и NH_3 [110]. В этих условиях синтез проходит по одностадийным реакциям взаимодействия четыреххлористого кремния с аммиаком или азотом без образования промежуточных соединений.

¹ Пат. 98779 (ПНР), 1978.

Порошки Si_3N_4 , получаемые ПХС, обладают повышенной химической активностью по сравнению с грубодисперсными порошками, получаемыми другими методами. Это проявляется в ускорении кинетики спекания и снижении температуры взаимодействия с газами, кислотами и др. [107 – 109]. При хранении на влажном воздухе такие порошки медленно гидролизуются; во избежание загрязнения их необходимо расфасовывать и хранить в сухой или инертной атмосфере.

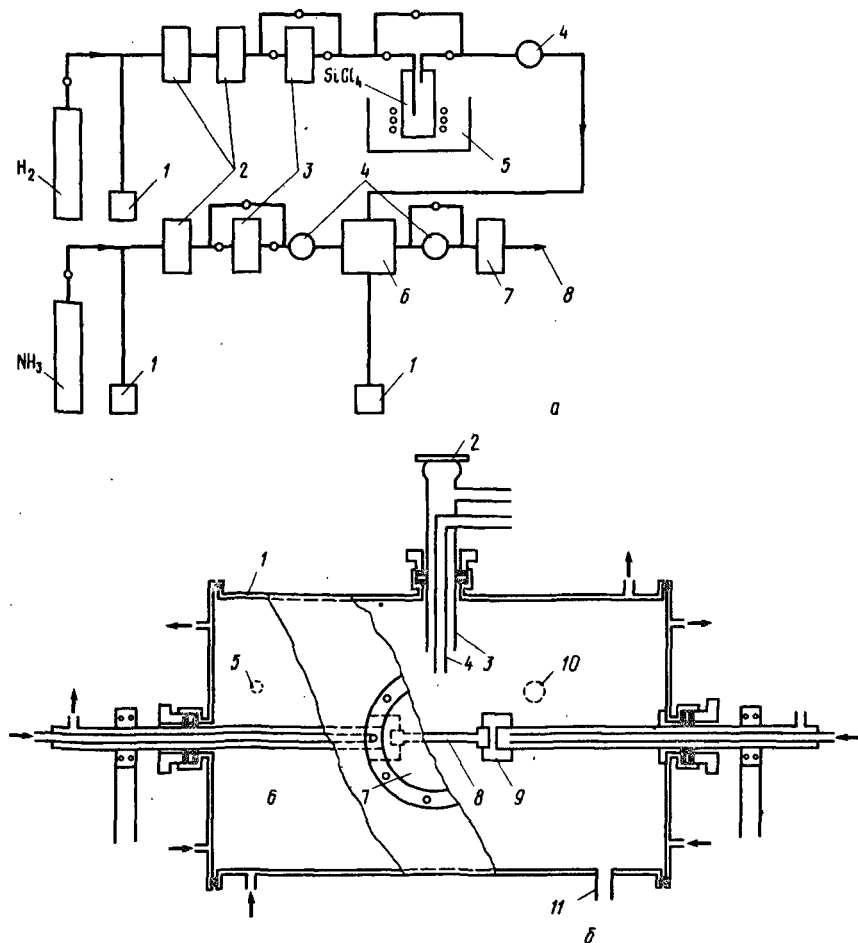


Рис. 17. Аппаратурное оформление (а) и схема (б) установки для получения пиролитического Si_3N_4 [74]:

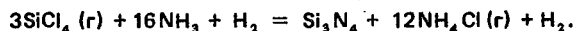
а: 1 – манометр; 2 – аппарат для очистки газа; 3 – расходомер; 4 – регулятор давления; 5 – ванна с постоянной температурой; 6 – печь; 7 – охлаждающий сосуд; 8 – насос; б: 1 – водоохлаждаемая вакуумная труба; 2, 7 – кварцевое окно; 3 – кварцевая впускная труба для $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$; 4 – кварцевая впускная труба для H_2 ; 5 – манометр; 6 – медный электрод; 8 – графитовый нагреватель (подложка); 9 – графитовая муфта; 10, 11 – газовый впускной клапан

Синтез высокодисперсных легированных порошков нитрида кремния можно осуществить с использованием хлоридных растворов (например, $\text{SiCl}_4 + \text{TiCl}_4$, $\text{SiCl}_4 + \text{YCl}_3$), подвергаемых высокотемпературному насыщению аммиаком с последующим удалением хлористого аммония¹.

Осаждение из газовой фазы и термическая диссоциация. Для получения порошков, жаростойких покрытий, изделий, пленок, монокристаллов широко применяют реакции взаимодействия галогенидов кремния (SiCl_4 , SiBr_4) или силана SiH_4 с аммиаком. В качестве газа-носителя используют азот, водород, инертный газ или сочетание одного с другим.

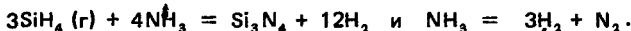
Схема установки для получения нитрида кремния (порошки, покрытия, изделия и др.) осаждением из газовой фазы показана на рис. 17, б. В реакционную камеру (рис. 17, а) аммиак и смесь $\text{SiCl}_4 - \text{H}_2$ вводят отдельно, чтобы свести к минимуму образование при избытке аммиака имидов, которые получают даже при комнатной температуре и полимеризуются в различные комплексные промежуточные соединения.

В системе $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ суммарная реакция газофазного аммонолиза с получением нитрида кремния имеет вид:



Основные газовые компоненты, образующиеся в этой системе — SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiCl_2 , HCl , H_2 , NH_3 , N_2 .

В системе $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ главными реакциями являются:



В силу многообразия химических реакций, протекающих в рассматриваемых системах, для понимания механизма образования Si_3N_4 этим способом представляет интерес сопоставление экспериментальных исследований с теоретическими

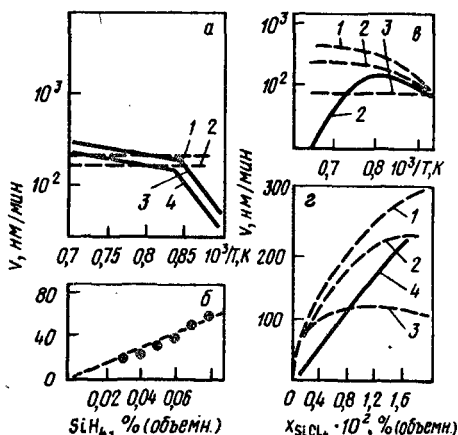


Рис. 18. Экспериментальные (сплошные линии) и теоретические (пунктирные) значения скорости осаждения Si_3N_4 в системах $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3$, $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ [111];

а: 1, 3 — 0,095 % (объемн.) SiH_4 ; 2, 4 — 0,065 % (объемн.) SiH_4 ; б — $t = 850^\circ\text{C}$; в: 1 — $p_{\text{SiCl}_4} = 1 \text{ кПа}$; 2 — 7,2 кПа; 3 — 0,1 кПа; г: 1 — 1100; 2, 4 — 1000; 3 — 900°C

оценками на основе термодинамического анализа. Термодинамические оценки [111] показывают, что в системе $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ скорость роста Si_3N_4 примерно постоянна и линейно зависит от начальной концентрации SiH_4 . При высокой начальной концентрации SiH_4 скорость роста не зависит от концентрации аммиака. Как видно из рис. 18, теоретические выводы до температуры 900°C достаточно

¹ Кандалаки Г.С. Изучение методов получения и взаимодействия нитрида кремния с некоторыми окислами, нитридами, оксинитридами d-элементов III — IV групп: Автореф. канд. дис. М., 1981.

хорошо согласуются с экспериментом, свидетельствуя о том, что в этой системе основной является реакция восстановления силана аммиаком.

Заметное отличие опытных данных от теоретических прогнозов при более высоких температурах, вероятно, обусловлено тем, что при этих параметрах не достигаются равновесные условия.

Для системы $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$, согласно теоретическому анализу, с увеличением температуры скорость осаждения должна возрастать, достигая насыщения при определенных режимах, зависящих от начальной концентрации SiCl_4 .

Скорость роста Si_3N_4 не зависит от концентрации аммиака и повышается до определенных значений с увеличением начальной концентрации SiCl_4 , а затем уменьшается.

Для этой системы соответствие между теорией и экспериментом наблюдается при низких температурах (см. рис. 18). При высоких температурах отличие существенно. Эксперименты были проведены при $p_{\text{SiCl}_4} = 720 \text{ Па}$ и отношении $p_{\text{NH}_3}/p_{\text{SiCl}_4} = 11$. Вероятной причиной наблюдаемых отличий является то, что теоретический анализ синтеза не учитывает образование ряда промежуточных соединений при реакции получения Si_3N_4 .

Физико-химические процессы, протекающие при синтезе Si_3N_4 в газовой фазе, являются общими при осаждении его в виде порошков, пленок, покрытий, монокристаллов. Однако условия формирования твердой дисперсной фазы при осаждении для рассматриваемых разновидностей осадков неодинаковы и определяются технологическими параметрами процесса (температура, давление газовой фазы, расход и соотношение реагентов, объем камеры осаждения и др.). Регулирование условий осаждения, как видно из рис. 19, позволяет в широких пределах варьировать свойства получаемых осадков Si_3N_4 . Технологические особенности изготовления этим методом пленок, покрытий, монокристаллов из Si_3N_4 изложены в разд. 3.

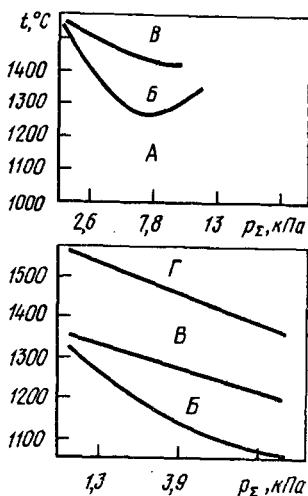


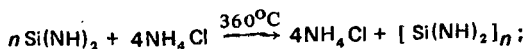
Рис. 19. Влияние температуры и суммарного давления газовой смеси на осаждение Si_3N_4 [74]:

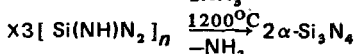
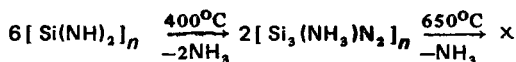
А — аморфные осадки; Б — поликристаллические осадки; В — монокристаллы; Г — осаждение не происходит

Применительно к получению порошков Si_3N_4 следует отметить, что накопленная в настоящее время информация пока не дает возможности сделать качественную оценку критериев, которые могли бы дифференцировать условия осаждения, скажем, порошков и плотных кристаллических осадков.

Рассмотрим некоторые конкретные примеры получения порошков Si_3N_4 осаждением из газовой фазы при термической диссоциации металлоорганических соединений.

Известно получение высокоактивного порошка Si_3N_4 аммонолизом четыреххлористого кремния [112]. Реакцией SiCl_4 (99,95 % чистоты) с избытком безводного аммиака в сухом *n*-гексане (C_6H_{14}) при 0°C в начале получают $\text{Si}(\text{NH})_2$. Затем по схеме:





при нагревании в вакууме (подложка Al_2O_3 , кварц, графит) выделяют $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. До 1200°C — порошок аморфный; при $1300 - 1400^\circ\text{C}$ — $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; выше 1400°C — смесь α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Порошки склонны к самовозгоранию.

Аморфный Si_3N_4 , содержащий 0,3 — 1,0 % C, получают¹ в виде тонкого порошка с удельной поверхностью $> 1000 \text{ м}^2/\text{кг}$ взаимодействием при $1000 - 1500^\circ\text{C}$ SiCl_4 , NH_3 и углеводорода (CH_4 и др.). Преимущественная кристаллизация β -фазы происходит при нагревании Si_3N_4 в инертной атмосфере при $1400 - 1700^\circ\text{C}$.

Реакцией при $500 - 900^\circ\text{C}$ между силаном (99,99 % чистоты) и аммиаком получены аморфные порошки Si_3N_4 высокой чистоты [99,99 %, без учета $\approx 2\%$ (по массе) O_2] с размером частиц $0,03 - 0,2 \text{ мкм}$ [113]. При молярном отношении $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 < 10$ аморфные порошки Si_3N_4 содержат свободный кремний; для них характерна сравнительно низкая ($1250 - 1350^\circ\text{C}$) температура кристаллизации. Использование смеси реагентов в пропорции $\text{NH}_3/\text{SiH}_4 > 10$ повышает температуру начала образования кристаллической α -фазы Si_3N_4 до 1480°C .

Варьирование условий синтеза (температура, соотношение NH_3/SiH_4) позволяет получать порошки с широким диапазоном значений плотности ($2550 - 3150 \text{ кг/м}^3$), удельной поверхности ($7000 - 20000 \text{ м}^2/\text{кг}$).

Ниже приведены некоторые свойства порошков Si_3N_4 , получаемых при различных режимах осаждением из газовой фазы из смеси $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{Ar}$ [113]:

$t_{\text{реакц}}, ^\circ\text{C}$	550	650	720	750	820	850	920
Расход, $\text{м}^3/\text{с} \cdot 10^6$:							
Ar	8	8	4	4	4	4	4
NH_3	16	16	12	16	12	30	12
SiH_4	1,2	1,2	2,0	1,2	3,2	1,2	1,2
$t_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	—	850	—	1150	—	1150	—
$S \cdot 10^{-3}, \text{м}^2/\text{кг}$	24	7,9	15	10,5	26	14,4	11,8
O_2 , % (по массе) ...	—	2,08	—	—	—	2,06	0,5

Удельная поверхность порошка после $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения уменьшается примерно в 1,3 — 2 раза.

Порошок $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\sim 100\%$) высокой чистоты [содержание примесей, % (по массе): O_2 0,35; Al 0,02; Cl 0,04; Na, K, S в сумме 0,012; Fe, Mg следы] получают термическим разложением $\text{Si}(\text{NH})_2$, синтез которого осуществляют в газовой фазе реакцией между SiCl_4 и NH_3 при 1550°C в атмосфере азота [114]. При температуре разложения $\text{Si}(\text{NH})_2$ ниже 1300°C получается аморфный порошок Si_3N_4 ; в интервале $1300 - 1550^\circ\text{C}$ наряду с кристаллической фазой имеются определенное количество аморфного Si_3N_4 .

Термическое разложение прокаливанием смеси $\text{Si}(\text{NH})_2$ и NH_4Cl в атмосфера аммиака при $1000 - 1600^\circ\text{C}$, помимо $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, сопровождается образованием ряда промежуточных соединений: $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}$, $\text{Si}_2\text{N}_3\text{H}_2\text{Cl}$, SiN_3H . Пористые аморфные частицы порошка при температура прокаливании выше 1150°C превращаются в игольчатые кристаллы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Получаемый порошок Si_3N_4 с удельной поверхностью $37500 - 13000 \text{ м}^2/\text{кг}$ содержит, % (по массе): Fe 0,1; Al 0,05; Cl 0,05; Na 0,02; Mg и V в сумме $< 0,01$; Mn, S и P в сумме $< 0,01$ [115].

Высокодисперсный порошок Si_3N_4 чистотой 99,9 % с размером частиц $0,1 - 3 \text{ мкм}$ получают² пиролизом силанов, синтезируемых в газовой фазе из смеси $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3$ при расходе реагентов SiCl_4 $9,2 \cdot 10^{-6}$ и NH_3 $2,8 \cdot 10^{-7} \text{ кг/с}$. При этом температура поднимается со скоростью $0,17^\circ\text{C/с}$, выдержка 2 ч.

¹ Пат. 4036653 (США), 1977.

² Заявка 53-31746 (Япония), 1979.

Размол. В технологии изготовления изделий из Si_3N_4 спеканием, горячим прессованием, реакционным спеканием широко используют операции измельчения порошков кремния, нитрида кремния, а также операции смешивания [5]. Смешивание, как правило, совмещают с измельчением порошка нитрида кремния с различными добавками, интенсифицирующими процессы уплотнения при спекании.

Исходные порошки кремния преимущественно неоднородны по гранулометрическому составу; они неудовлетворительно прессуются без применения специальных связующих. Измельчение порошка кремния в шаровых мельницах стальными или твердосплавными шарами неизбежно связано с намолом железа, WC; химическая очистка порошка в растворах кислот позволяет лишь снизить содержание этих примесей. Очень эффективно измельчение порошка кремния в атриторе (рис. 20). В процессе измельчения загрузка и выгрузка порошка осуществляются в среде инертного газа. Отношение массы мелющих стальных шаров диаметром 6 мм к массе измельчаемого порошка составляет 40:1.

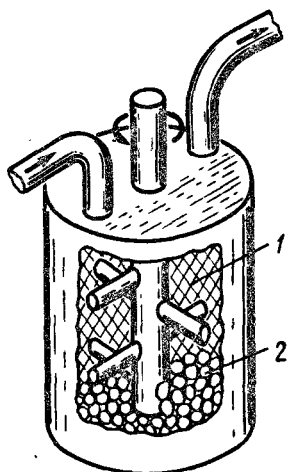


Рис. 20. Схема мельницы для измельчения порошков [116]:
1 — порошок; 2 — мелющие тела

Ниже представлены свойства кремния после измельчения в мельнице-атриторе [116]:

$\tau_{\text{изм}}, \text{ч}$	—	1	4	18
$s, \text{м}^2/\text{кг}$	3000	11500	14500	23300
Содержание примесей, % (по массе):				
O	0,6	2,29	2,57	3,67
N	0,004	0,017	0,028	0,037
Fe	0,62	0,59	0,58	0,55
C	0,03	0,04	0,04	0,04

Как видно из этих данных, измельчение порошка кремния крупностью 40 мкм в мельнице такой конструкции приводит к сильному диспергированию порошка — удельная поверхность возрастает с 3000 до 23300 $\text{м}^2/\text{кг}$. Порошки хорошо прессуются после измельчения без связующего, однако они пирофорны и требуют применения защитных сред при формовании. С увеличением длительности измельчения заметно растет содержание кислорода в порошках, концентрация же углерода, азота, железа остается практически неизменной. В процессе измельчения кремний налипает на стальные шары, тем самым предотвращая дальнейший контакт порошка с мелющими телами.

Измельчение (смешивание) порошков Si_3N_4 для предотвращения загрязнения проводят обычно в шаровой мельнице, корпус которой

футеруют инертным материалом по отношению к Si_3N_4 , легко удаляемым при нагреве, например полиэтиленом, тефлоном. В качестве материала мелющих тел используют Si_3N_4 , агат или Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , т.е. материалы, которые специально вводят в Si_3N_4 как активаторы процесса спекания. Измельчение и (или) смешивание ведут в среде азота, толуола, четыреххлористого углерода, спирта и других инертных средах.

Мокрое измельчение Si_3N_4 , предотвращающее слипание частиц, рекомендуется проводить с добавлением в защитную среду (керосин, спирт), предотвращающую окисление порошка, полиоксиэтилена, алкилсульфата натрия¹ или 0,2 — 10 % винилацетата и ПАВ. При измельчении Si_3N_4 корундовыми шарами в вибромельнице, футерованной резиной (загрузка: 2 кг Si_3N_4 , $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \text{ H}_2\text{O}$, 200 кг шаров), средний размер частиц составил² 1,1 мкм.

Некоторые свойства порошков. Рассмотренные выше примеры показывают, что в зависимости от методов изготовления, чистоты применяемых реагентов возможно получение порошков Si_3N_4 с широким спектром физических и технологических характеристик.

Порошки Si_3N_4 технической чистоты, как правило, являются многофазными. Свойства порошков Si_3N_4 , получаемых по различным технологиям, целесообразно сопоставить, исходя из требований, предъявляемых к порошкам Si_3N_4 при изготовлении изделий из материалов на основе нитрида кремния с высоким уровнем физико-механических свойств, которые определяют эксплуатационные характеристики нитридокремниевых материалов.

Основными примесями в кремнии, как известно, являются железо, алюминий, кальций, магний, марганец и др., которые при синтезе нитрида кремния переходят в соответствующие оксиды или входят в состав образующихся силикатных или других сложных фаз. Как показано далее (см. гл. III, разд. 1 — 3), такие свойства нитридокремниевых материалов, как прочность, сопротивление ползучести, совместимость, наряду с влиянием структурных характеристик (количество, размер и форма пор, морфология зерен и др.) во многом определяются природой и свойствами тех фаз, которые кристаллизуются на границах зерен при получении этих материалов.

Магний присутствует в Si_3N_4 в виде MgO . С имеющимся обычно в Si_3N_4 диоксидом кремния MgO реагирует с образованием форстерита (Mg_2SiO_4) и энстатита (MgSiO_3). Для перевода MgO в Mg_2SiO_4 в зависимости от дисперсности порошка, концентрации в нем кислорода требуется примерно 5 — 7 % MgO [117].

Полагают, что оптимальное содержание кальция, алюминия и железа в порошках нитрида кремния составляет соответственно 0,05 — 0,12 % ($\text{CaO} \leq 1/4 \text{ MgO}$), 0,2 и 1 % [117]. Содержание алюминия, железа, оксидов магния, кальция выше указанных концентраций в порошках Si_3N_4 нежелательно, поскольку избыток их существенно сказывается на снижении прочности и сопротивления ползучести изделий.

¹ Заявка 55-113673 (Япония), 1980. ² Пат. 53-52515 (Япония), 1978.

Малые количества (примерно до 1 %) примесей K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2O в результате неполного улетучивания при уплотнении порошков спеканием или горячим прессованием также отрицательно влияют на снижение прочности (подробно о влиянии различных примесей на прочностные свойства Si_3N_4 см. гл. III, разд. 1 и 2).

Кроме отмеченных примесей, в порошках нитрида кремния обычно присутствуют вольфрам или WC, свободный кремний (в результате неполного азотирования или разложения Si_3N_4), кислород. Кислород как основная примесь присутствует в Si_3N_4 в виде диоксида кремния¹, оксинитрида кремния, которые покрывают поверхность частиц Si_3N_4 или находятся как самостоятельные фазы. Аналогично распределен в порошках Si_3N_4 и $Si_{своб.}$ На поверхности частиц Si_3N_4 адсорбируются также кислород и азот.

Исходя из прочностных критериев, предпочтительно применение исходных порошков нитрида кремния с максимальным содержанием α - Si_3N_4 (подробнее см. гл. III, разд. 1).

Сравнительные данные по свойствам различных порошков Si_3N_4 отечественного и зарубежного производства приведены в табл. 11.

Из данных табл. 11 видно, что непосредственным азотированием кремния можно получать порошки Si_3N_4 с достаточно низким содержанием металлических примесей (порошки Т-186, АС). Наиболее чистые порошки Si_3N_4 синтезированы осаждением из газовой фазы (например, SN-402, SN-502), правда, они загрязнены примесями кислорода и летучими хлоридами. Варьируя технологические режимы изготовления порошков, контролируя чистоту реагентов, газовой среды, можно в широких пределах регулировать такие свойства порошков, как содержание примесей, фазовый состав, дисперсность, о чем свидетельствуют, например, данные работ [66, 81, 122] и приведенные выше результаты.

Плазмохимические порошки и порошки, полученные осаждением из газовой фазы и термическим разложением соединений, высокоактивны, тонкодисперсны, в связи с чем их хранение и операции формования и спекания необходимо выполнять в инертной среде. В силу мелкодисперсности плазмохимические порошки нитрида кремния имеют невысокую насыпную массу ($\sim 100 \text{ кг/м}^3$); у порошков, полученных методом СВС и обычного синтеза, она равна $500 - 600 \text{ кг/м}^3$; текучестью эти порошки, как и плазмохимические, практически не обладают.

На рис. 21 показана температурная зависимость парциальной и интегральной скоростей газовой выделенности из порошков Si_3N_4 , полученных различными методами: обычным синтезом, СВС и ПХС. Интегральное газовыделение при нагреве до 1400°C в глубоком вакууме для этих

¹ В порошках нитрида кремния SiO_2 можно удалить обработкой их в водных растворах $NaOH$, HF при комнатной температуре либо отжигом в вакууме при $1300 - 1400^\circ\text{C}$ [118]. Снизить содержание SiO_2 можно, проводя обжиг материала при $800 - 1600^\circ\text{C}$ в атмосфере, содержащей $\geq 1\%$ CO . В результате реакции $2CO = C + CO_2$ выделяется активный углерод, который реагирует с SiO_2 с образованием летучего SiO (заявка 54-22821 (Япония), 1980).

Т а б л и ц а 11. Свойства некоторых марок порошков Si_3N_4 [68]

Исходное сырье	Марка порошка	Страна-изготовитель	Структура Si_3N_4	Химический состав, % (по массе)				s , $\text{м}^2/\text{кг}$	Размер частиц, $\mu\text{м}$	Примеси, % (по массе)
				Si _{общ}	N	O	Si _{своб}			
Азотирование кремния										
Кремний Кр0	Сорт 1, ТУ 2 УССР 036-38 — 72	СССР	Кристаллический	59,2	36,1	1,6	0,8	—	0,6	C 1,6; Fe 0,5; Al 0,4; Ca 0,4; Mg 0,5
Химически очищенный порошок	То же	СССР	То же	59,9	37,5	0,9	0,06	—	—	C 1,4; Fe 0,15; Al 0,3; Ca 0,4; Mg 0,3
—	AME	Англия	Кристаллический, $\alpha/\beta = 80/20$	58,41	37,73	—	1,4	3720	0,15	Al 0,42; Fe 0,46; Ce 0,13; SiO_2 (аморф.) 1,9 [119]
—	T-186	—	100 % α -фазы	—	—	—	—	—	—	Si_3N_4 99,8 без учета O [120]
—	HS-100	США	Кристаллический	—	—	6—9	—	—	—	Al 0,8; Ca 0,5; Cr 0,2; Fe 0,6; Mg 0,6; W ~ 3; C 0,41; K, Mn, Na, Ni, Ti < 0,06 [117]
—	HS-130	США	То же	—	—	2—5	—	—	—	Al 0,07—0,12; Mg 0,7; W 0,3—3; C 0,04—0,41; Fe 0,1—0,7 [117]
—	AC	США	" "	58,5	37,9	0,83	—	—	—	Fe 0,1; Al 0,4; Ca 0,8

Осаждение из газовой фазы						
—	SN-402	США	Аморфный	—	2,7	—
				14600	0,3	Si_3N_4 99,98 без учета О и хлоридов (< 1,0) [121]
—	SN-502	США	60 % аморфный, 40 % кристаллический; $\alpha/\beta = 95/5$	—	< 3	—
				4000	0,4	Si_3N_4 99,98 без учета О и хлоридов (< 0,04) [121]
—	KB1	США	Кристаллический; $\alpha/\beta = 85/15$	—	1,02	—
				2100	44	[121]
Плазмохимический синтез						
Кремний КПС-1	ПХС	СССР	Кристаллический	58,2	33,5	4,4
				5,8	—	< 0,05
						C 0,3; Fe 0,4; Al 0,5; Ca 2,2; Mg 0,6
Полупроводниковый кремний	ПХС	СССР	То же	62,1	33,0	2,9
				10,3	—	< 0,05
						C 0,4; Fe 0,2; Al 0,3; Ca 1,7; Mg 0,5
Самораспространяющийся высокотемпературный синтез						
Кремний Кр0	СВС	СССР	" "	58,7	36,9	1,3
				0,4	—	~ 1,2
						C 0,3; Fe 0,6; Al 0,4; Ca 0,2; Mg 0,4
Полупроводниковый кремний	СВС	СССР	" "	59,1	37,4	0,5
				0,4	—	~ 1,2
						C 0,2; Fe 0,5; Al 0,1; Ca 0,2; Mg 0,03

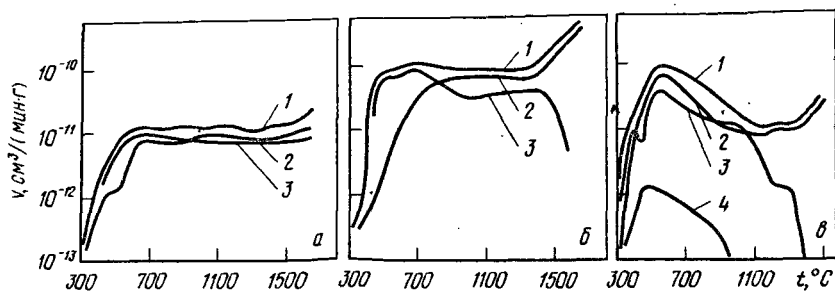


Рис. 21. Зависимость от температуры парциальной и интегральной скоростей газовой выделения из порошков, изготовленных обычным синтезом (а), СВС (б) и ПХС (в):

1 — интегральная кривая; 2 — N_2 ; 3 — H_2 ; 4 — CO_2

трех видов порошков составляет соответственно $3,5 \cdot 10^{-6}$; $2 \cdot 10^{-6}$ и $22 \cdot 10^{-6}$ cm^3/g . Методика исследований изложена в работе [123]. Общий высокий уровень газовой выделения из Si_3N_4 обязан прежде всего десорбции H_2 и N_2 ; причем эти газы выделяются в широком интервале температур, а скорость выделения азота, начиная с $\sim 1000^\circ C$, повышается, очевидно, в связи с диссоциацией, определяя общее газовыделение. Заметное выделение CO_2 наблюдается только из порошков Si_3N_4 , полученных обычным синтезом. Наиболее интенсивное газовыделение, отмеченное у плазмохимических порошков, связано с их высокой дисперсностью.

К настоящему времени оптимизация технологии порошков Si_3N_4 продолжается и сделать вывод о наиболее перспективном методе получения затруднительно. Накопление информации о технологичности, производительности и экономичности отдельных приемов изготовления порошков Si_3N_4 , детальное изучение свойств порошков и широкое опробование их в условиях массового производства изделий различного назначения — все это будет способствовать выявлению оптимальных технологических методов. Не исключено также, что имея в виду широкий спектр применения изделий из нитрида кремния и соответственно разнообразные требования к эксплуатационным свойствам, все из перечисленных методов получения порошков будут в той или иной мере использоваться в промышленной и укрупненно-лабораторной технике.

2. МЕТОДЫ ФОРМОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ

Для изготовления изделий из порошков нитрида кремния могут быть использованы практически все приемы порошковой металлургии и керамики. Однако к настоящему времени не все способы из этого богатого арсенала опробованы.

Прессование и другие методы формования. Как хрупкое соединение нитрид кремния прессуется плохо. В литературе сведения о систематических исследованиях формования порошков кремния, нитрида кремния, насколько известно, отсутствуют. Имеющиеся данные о прессовании порошков кремния, Si_3N_4 в стальных пресс-формах, изостатическим

прессованием немногочисленны. При формировании изделий этими методами обычно применяют давление 100 — 250 МПа, используя для улучшения прессуемости порошков различные связующие вещества, например 2 %-ный раствор поливинилового спирта (в количестве 10 %), метилцеллюлозу, акрил.

Для получения полностью азотированного брикета, как отмечалось ранее, оптимально применение порошков кремния крупностью не более 80 — 100 мкм; лучшие результаты (плотность, характер распределения и размер пор) получены при прессовании смеси порошков: 75 % фракции 80 — 100 мкм и 25 % ультратонкой фракции [124].

Изостатическое прессование порошков позволяет получать изделия сложной формы с равномерным распределением плотности по сечению заготовок. Прессование порошков проводится в эластичных оболочках, а в качестве среды, передающей давление, чаще используют глицерин, веретенное масло.

В технологии производства реакционноспеченного Si_3N_4 широко распространены высокопроизводительные, экономичные методы формования порошка кремния плазменным распылением и шликерным литьем. Эти методы позволяют получать разнообразный ассортимент длинномерных изделий: полые и тонкостенные трубы, стержни; изделий сложной формы с равномерной плотностью по объему.

Вопросы плазменного нанесения покрытий из металлов, тугоплавких соединений (нитриды, бори́ды, оксиды и др.), схема аппаратного оформления технологических процессов детально рассмотрены в монографии [125].

Технологические особенности плазменного распыления кремния подробно описаны, например, в обзоре [126]. В частности, интересным вариантом получения изделий является плазменное распыление порошка кремния на стальные формы с солевым покрытием, позволяющим легко отделять изделия от формы. Плазменное распыление кремния наиболее эффективно использовать при получении в дальнейшем изделий из Si_3N_4 , имеющих форму тел вращения (трубы, диски, тигли и др.).

В силу отмеченных выше достоинств формования порошков шликерным литьем в производстве изделий из Si_3N_4 успешно используют известные способы шликерной технологии: литье в пористые формы, литье термопластичных шликеров. Высокопроизводительный перспективный метод электрофоретического формования из шликеров в настоящее время пока не получил широкого распространения.

Теория и технология шликерного литья для получения разнообразных изделий из оксидов, карбидов, нитридов и ряда других тугоплавких соединений, для производства специальных композиционных, пористых материалов, а также пленок, покрытий, гранулированных порошков обобщены в монографии [127].

В технологии шликерного литья кремния, нитрида кремния в пористые формы опробовано несколько вариантов приготовления шликеров. При использовании водного шликера ($T:Ж = 7:3$) рекомендуется применять порошок кремния крупностью 60 — 70 мкм [128]. Для придания шли-

керу хорошей устойчивости его готовят, смешивая порошок кремния в 0,2 %-ном водном растворе альгината аммония. Для улучшения текучести шликера добавляют NaOH или NH_4OH [127, с. 176].

Для шликерного литья ультратонкого порошка кремния предложено водный шликер, содержащий 1 ч. карбоксилметилцеллюлозы, готовить из расчета Т:Ж=2:1 [124]. В качестве жидкой среды при шликерном литье порошков Si_3N_4 часто используют водные растворы поливинилового спирта [127, с. 176]. Нанесение пленки из альгината аммония на поверхность гипсовых форм улучшает отделение отливок от формы.

Полуфабрикат из Si_3N_4 получают¹ шликерным литьем тонкого порошка с размером частиц ≤ 20 мкм. Водный шликер вязкостью 1 — 100 Па · с (35 — 65 % порошка Si_3N_4) содержит 0,1 — 5 % альгината аммония и натрия, растворимого стекла, карбоксилцеллюлозы.

Для мундштучного прессования порошка кремния термопластичный шликер приготавливают из пластификатора на основе крахмального клейстера и связующего: 2,5 % измельченного татарника, 2,5 % крахмала, 2 % альгината аммония [124].

При горячем литье материалов на основе нитрида кремния: порошка Si_3N_4 технической чистоты и композиции Si_3N_4 — оксид (MgO , SiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2) применяют термопластичную связку [127, с. 201], состоящую из парафина и воска (5 — 15 %). Для получения качественных изделий горячим литьем термопластичного шликера важен выбор оптимальных режимов удаления связки. Так, например, при содержании в Si_3N_4 до 11 % связки при ее удалении образцы не имеют усадки [129]. Усадка наблюдается при 12 — 20 % связки. Для удаления значительного количества связки через жидкую фазу требуются изотермические выдержки при 80 — 100°C. До этапа спекания возможно неполное удаление связки (70 — 60 %). Полное удаление ее происходит непосредственно при спекании в области 400 — 600°C.

Спекание. Поведение порошкообразных веществ при нагреве определяется температурными условиями спекания и морфологической дисперсностью частиц, а также особенностями электронного строения. Последнее обстоятельство особенно важно для объектов с преимущественной ковалентной связью, т.е. для диэлектриков типа нитрида кремния. Как отмечено в гл. I, для Si_3N_4 характерна низкая диффузионная подвижность и высокие барьеры Пайерлса — Набарро, затрудняющие движение дислокаций. Все это сказывается на инертном уплотнении порошков при спекании. Здесь уместно провести аналогию с поведением при спекании порошков бора. Усадка активных порошков бора (зернистость ≤ 2 мкм) начинается лишь в районе температур выше $0,88 T_{\text{пл}}$, в то время как активные порошки металлов и металлоподобных тугоплавких соединений обнаруживают усадку при $0,4 - 0,6 T_{\text{пл}}$ [130]. О температуре плавления Si_3N_4 (см. гл. I) наша информация весьма ограничена. Для диссоциирующих соединений ее определение сопряжено с известными трудностями.

¹ Заявка 51-86520 (Япония), 1978.

Иногда в этом плане оказываются полезными оценки. Так, для гидрида циркония была оценена температура конгруэнтного плавления, оказавшаяся равной 2400 — 2900 К [131]. Если считать, что температура плавления Si_3N_4 должна быть 2800 — 3000 К, то температура начала усадки мелкодисперсных порошков Si_3N_4 может быть 2400 — 2600 К.

В этой связи рекомендации¹ по спеканию тонкодисперсного порошка Si_3N_4 (0,08 — 0,4 мкм) при 1950 — 2200°C в атмосфере азота под давлением 3 — 13 МПа представляются вполне разумными. Правда, они относятся не к чистому нитриду кремния, а к смеси его с добавками (до 1 — 2 %) соединений магния и бериллия (типа Mg_3N_2 , MgF_2 , Be_2C , Be_3N_2). Роль добавок сводится к образованию жидкой фазы, интенсифицирующей уплотнение при спекании.

Спекание, а также горячее прессование в присутствии жидкой фазы позволяют значительно снизить необходимые температуры для получения изделий с относительной плотностью более 80 — 90 %. В процессе жидкофазного уплотнения принято различать этапы перегруппировки частиц и растворения — осаждения. Протекание усадки, как известно, зависит от смачивания в системе твердое — жидкое, капиллярных сил, вязкости, кинетики растворения и диффузии. Применительно к Si_3N_4 жидкофазное спекание осложняется образованием многокомпонентных соединений, разложением Si_3N_4 , фазовыми превращениями и др.

В связи с этим выявляемые количественные закономерности спекания Si_3N_4 могут значительно отличаться от рассматриваемой, например, в работе [121], идеализированной модели спекания, которая относится к спеканию модельных частиц, инертных по отношению к жидкой фазе. Предполагается также, что отсутствуют какие-либо фазовые превращения.

Наиболее часто в качестве активирующих добавок для спекания Si_3N_4 используют MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , BeO , Al_2O_3 и др., а также их комбинации.

Известные данные по спеканию порошков нитрида кремния обсудим ниже, выделив отдельно влияние индивидуальных и комплексных добавок на характер уплотнения Si_3N_4 , и рассмотрим особенности спекания Si_3N_4 с образованием сиалонов.

Спекание порошка нитрида кремния технической чистоты [содержание примесей, % (по массе): Fe 0,15; Ca 0,6; Mg 0,1; Al 0,2; O 3,2] при давлении азота 1 — 3 МПа при 1700°C в течение 2 ч позволило получать образцы плотностью 2380 кг/м³ (пористость 25 %) [132]. Добавка 3,5 % (по массе) MgO увеличивает плотность до 2520 кг/м³ (пористость 21 %).

Роль оксида магния в уплотнении Si_3N_4 при спекании рассмотрим, воспользовавшись работами [133 — 136].

Влияние температуры, скорости нагрева, времени выдержки исследовано [133] при спекании порошков Si_3N_4 [90 % (объемн.) α -фазы] крупностью 1,5 мкм с добавкой 5 % (по массе) MgO в среде азота ($p_{\text{N}} \approx 0,1$ МПа). Относительная плотность исходных образцов составляла 60 %.

¹ Пат. 4119475 (США), 1978.

При изотермическом спекании (рис. 22, а) максимальная плотность достигается в течение длительной выдержки при низких температурах либо за короткий период спекания при более высокой температуре

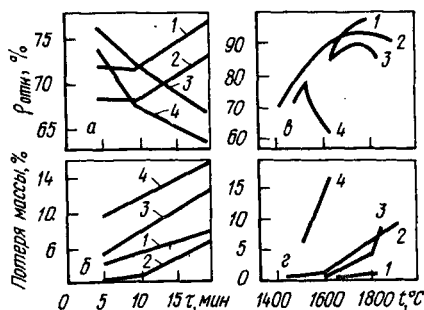


Рис. 22. Кинетика спекания Si_3N_4 с 5 % MgO :

а, б — изотермическое спекание: 1 — 1545°C ; 2 — 1515°C ; 3 — 1580°C ; 4 — 1630°C [133]; в, г — влияние температуры на плотность и изменение массы: $\tau = 0,54$ ч; 1, 3 — [135]; 2 — [134]; 4 — [133]

($1580 - 1630^\circ\text{C}$). Потеря массы возрастает с увеличением длительности и температуры спекания. В последнем случае максимальная относительная плотность 86 % получена при 1570°C и выдержке ~ 45 мин.

На рис. 22, в и г показаны аналогичные исследования, выполненные в работах [134, 135]. Согласно данным [134], спекание в среде азота ($p_N = 1$ МПа) протекает с образованием 7 — 8 % жидкой фазы; конечная плотность образцов равна 93 % от теоретической.

Отличие приведенных на рис. 22, в и г данных в характере спекания Si_3N_4 обусловлено различиями в свойствах используемых порошков и условиях спекания. В опытах, описанных в работе [135], спекание порошковых брикетов с начальной плотностью 2000 кг/м^3 (порошок Si_3N_4 марки АМЕ; $\alpha/\beta = 85/15$), выполнено при $1600 - 1850^\circ\text{C}$ ($p_N = 0,1$ МПа), с использованием засыпки из смеси $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN}$ (1:1) или $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC} - 5\%$ (по массе) MgO .

Микрорентгеноспектральный анализ спеченных образцов Si_3N_4 (диаметром 30 мм, $h = 40$ мм) в засыпке $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN} = 1:1$, которые были неравноплотны по сечению, выявил отсутствие магния на поверхности и на глубине до 1,4 мм. Общее содержание оксида магния при продолжительности спекания до 3 ч согласно химическому анализу снижается с 5 % (по массе) в исходных образцах до 1,5 % (по массе). Таким образом, потери массы при спекании Si_3N_4 обусловлены его термическим разложением и испарением MgO .

В случае спекания в засыпке 50 % (по массе) $\text{Si}_3\text{N}_4 - 45\%$ (по массе) $\text{SiC} - 5\%$ (по массе) MgO (рис. 22, в, кривая 1) образцы гомогенны по составу и имеют однородную структуру. Максимальная плотность 3120 кг/м^3 (пористость 2,5 %) достигается при спекании по режиму 1800°C , 0,5 ч или 1650°C , 5 ч. В последнем случае потери массы не превышают 1 %. Кривая 3 на рис. 22, в получена при спекании в засыпке $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiC}$ (1:1).

Интересно отметить, что спекание чистого Si_3N_4 в засыпке, содержащей оксид магния, позволило получить при 1800°C ($\tau = 3$ ч) образцы с относительной плотностью более 95 %. Содержание MgO в спеченных

образцах было примерно 1 % (по массе). Спекание при 1700 – 1750°C Si_3N_4 с добавкой 5 % MgO показало [136], что для эффективной усадки необходимо наличие малых количеств (0,1 – 0,2 %) CaO , FeO . В этом случае линейная усадка образцов начальной плотностью 46 – 50 % составляет 14 %.

В исследованиях [134] влияние серии добавок (MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, La_2O_3 , $\text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3$) на спекание порошка Si_3N_4 (> 95 % β -фазы; Fe 1,3 %; O_2 1,5 %; Ca , Al , C в сумме 0,5 %) исследовано в интервале 1450 – 1900°C (выдержка 0,5 ч) при давлении азота 1 МПа. Образцы, сформованные из смесей порошков изостатическим прессованием при $P = 150$ МПа, имели начальную плотность 68,3 % (2180 кг/м³).

Ниже показано сравнительное влияние ряда добавок в количестве 5 % (по массе) на спекание Si_3N_4 при 1800°C, 0,5 ч [134].

Добавка	MgO	Y_2O_3	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ (1:1)	La_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{O}_3$ (1:1)	$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlN}$ (1:1)
Плотность:							
$\rho_{\text{абс}}, \text{кг/м}^3$	2975	2580	2620	2660	2400	2350	2350
$\rho_{\text{отн}}, \%$. . .	93,0	80,9	82,1	83,4	75,2	73,7	73,7
Потеря мас- сы, %	7,0	4,9	5,2	1,3	1,5	3,5	2,0

Из этих данных видно, что наиболее эффективно на уплотнении Si_3N_4 сказываются четыре первых вида добавок; правда, остаточная пористость, за исключением композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - 5$ % MgO , довольно высока. Предполагается, что повышения плотности спеченных образцов можно ожидать при увеличении длительности спекания либо при комплексном использовании добавок [134].

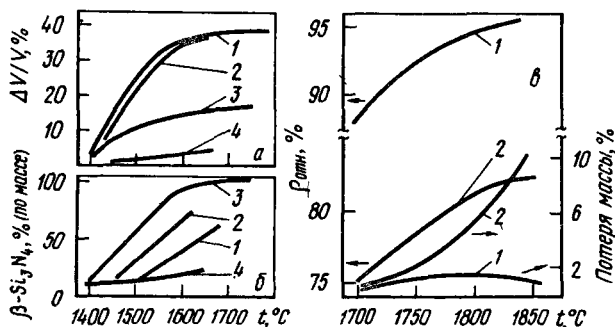


Рис. 23. Кинетика спекания и $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения Si_3N_4 с различными добавками [137, с. 561; 138]:

а, б: $\tau = 0,5$ ч; 1 – 5 % MgO ; 2 – 10 % MgO ; 3 – 7 % Y_2O_3 ; 4 – Si_3N_4 ; в: 1 – 8 % $\text{Y}_2\text{O}_3 + 1$ % MgO ; 2 – 8 % Y_2O_3 .

Сравнение влияния добавок MgO и Y_2O_3 на кинетику усадки при спекании и полиморфное превращение порошка Si_3N_4 ($\alpha/\beta = 90/10$; 30/70) показано на рис. 23 и ниже [137]:

Фаза $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в исходном порошке, % (по массе) ..

Добавка, % (по массе) ..

$\Delta V/V$, %

Фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, % (по

массе)

90			30	
0	5MgO	7Y ₂ O ₃	0	5MgO
0/1	3/37	2/13	0/1	3/2
0/5	0/40	0/80	0/0	0/15

Примечание. В числителе приведены значения при 1350°C , в знаменателе — при 1450°C .

Из этих данных следует, что чистый Si_3N_4 , как уже отмечалось, не спекается и доля $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения мала. Большое количество α -фазы Si_3N_4 в исходном порошке совместно с добавкой MgO обуславливает высокие значения усадки. С добавкой Y_2O_3 степень $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения Si_3N_4 заметно выше, однако усадка в сравнении с ролью MgO меньше. Уменьшение начального содержания $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в порошке снижает степень уплотнения и долю полиморфного превращения.

Результаты спекания порошка Si_3N_4 [$s = 4200 \text{ м}^2/\text{кг}$, $d = 8,5 \text{ мкм}$, содержание примесей, % (по массе): O 1,5; Al 0,28; Fe 0,18; Ni 0,14; C 0,22) в азоте при $p = 100 \text{ кПа}$ с 8 % Y_2O_3 и с 8 % Y_2O_3 совместно с 1 % MgO убедительно показывают (рис. 23, б), насколько значительна роль MgO в уплотнении Si_3N_4 в сопоставлении со спеканием композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3$, где, кроме основной фазы Si_3N_4 , отмечено наличие фаз $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$; $2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, $\text{Y} \cdot \text{SiNO}_2$ [138].

Представляют также интерес данные работы [2] по комплексному влиянию MgO , BeO , CeO_2 на спекание при 1800°C ($\tau = 0,5 \text{ ч}$) порошка Si_3N_4 (90 % α -фазы, крупность 0,5 мкм):

Добавка 5 % (по массе) ..

Открытая пористость, % ..

Фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, % (по массе)

MgO

17,7

50

BeO

30,7

100

CeO

33,2

30

Из представленных выше и на рис. 24 результатов видно неоднозначное действие исследуемых добавок на уплотнение и $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение Si_3N_4 . Как и в работах [137, 138], добавка MgO существенно ускоряет усадку за счет образования жидкой фазы при взаимодействии с SiO_2 , присутствующей в Si_3N_4 ; BeO , подобно Y_2O_3 , в большей степени активизирует полиморфное превращение Si_3N_4 .

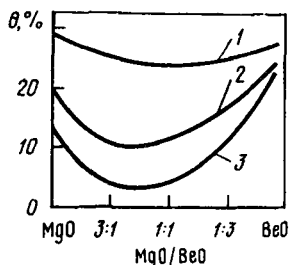


Рис. 24. Спекание композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}/\text{BeO}$ ($t = 1800^\circ\text{C}$, $\tau = 0,5 \text{ ч}$) [2]: 1 — 1 % $\text{BeO}-\text{MgO}$; 2 — 3 % $\text{BeO}-\text{MgO}$; 3 — 5 % $\text{BeO}-\text{MgO}$

Эффект совместного влияния добавок MgO и BeO на уплотнение при спекании Si_3N_4 наибольший (рис. 24), когда они введены в количестве 1,25 % BeO и 3,75 % MgO . Максимальная относительная плотность спеченных образцов этого состава равна 96,9 %. Также благоприятно сказывается на активировании процесса спекания порошка Si_3N_4 присутствие в нем Y_2O_3 и Al_2O_3 [136].

При спекании порошка Si_3N_4 с 20 % CeO_2 после 2 ч при 1750°C плотность составила 3390 кг/м^3 ($\sim 6\%$ пористости); потеря массы не превышала 2 % [139].

Рассмотрим кратко вероятный механизм спекания Si_3N_4 с добавками MgO и Y_2O_3 [134, 137].

Уплотнение, как отмечено выше, обусловлено действием двух возможных механизмов — перегруппировки частиц в жидкой фазе и процесса растворения — осаждения. Первая стадия: усадки, связанная с перегруппировкой частиц, непродолжительна, и для изотермического спекания показатель степени в выражении $\Delta l/l_0 = A^n t^n$ по результатам работы [134] равен 0,63; 0,9; 0,91 соответственно при 1512, 1540 и 1600°C . Эти значения значительно отличаются от ожидаемой величины $n \approx 1,35$. Вероятная причина наблюдаемого несоответствия — трудность быстрого достижения изотермического режима спекания. Фрактографический анализ изломов образцов, спеченных до 1500°C , показал, что размер и форма зерен соответствуют таковым у исходного порошка. На основании этих результатов полагают, что до 1500°C основной вклад в усадку дает перегруппировка частиц в присутствии на границах зерен жидкой фазы (форстерит, энстатит, см. рис. 7) в системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ [134]. При более высоких температурах наблюдается растворение малых зерен и осаждение их на больших зернах.

Степень уплотнения без $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения на первой стадии зависит от вида жидкой фазы, определяемой количеством и сортом добавок, а также содержанием SiO_2 на поверхности частиц Si_3N_4 [137].

Для второй стадии спекания с добавкой Y_2O_3 показатель степени в выражении, аналогичном для усадки, обусловленной перегруппировкой частиц, равен $n \approx 0,3$, а для спекания с MgO $n = 5$. Таким образом, растворение $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и выделение $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в первом случае проходят относительно быстро, а $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение протекает с малым переносом вещества. Для композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$, наоборот, диффузионный перенос вещества через жидкость протекает сравнительно быстро и медленная стадия $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода, видимо, лимитирует кинетику спекания Si_3N_4 .

Спекание смесей порошков Si_3N_4 , AlN и Al_2O_3 для получения β' -сиалона состава $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ ($z = 4$; см. рис. 5) исследовано при $1400\text{--}1900^\circ\text{C}$ на образцах, сформованных изостатическим прессованием порошков при 650 МПа [140]. Изменение фазового состава образцов при спекании контролировалось рентгеноструктурным анализом. Реакции взаимодействия компонентов с образованием β' -сиалона начинают заметно проявляться при температуре выше 1600°C , одновременно наблюдается интенсивное уплотнение спекаемых образцов (рис. 25).

После спекания в течение 1 ч при 1700 – 1900°C ($\rho_{\text{отн}} = 80 \div 98 \%$) в образцах наряду с основной β' -фазой присутствует небольшое количество Al_2O_3 . Потери массы при спекании не превышают 1 – 1,2 % (по массе). Интересно отметить, что предварительно полученный β' -сиалон $\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ при этих условиях не спекается.

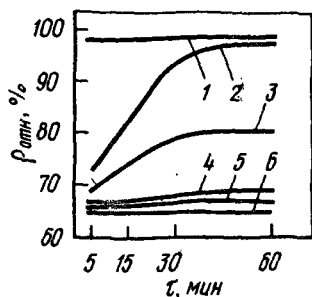


Рис. 25. Изменение относительной плотности при спекании $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--AlN--Al}_2\text{O}_3$ [140]:

1 – 1900°C; 2 – 1800; 3 – 1700; 4 – 1600; 5 – 1500; 6 – 1400°C

Для активирования спекания (горячего прессования) мелкодисперсного порошка Si_3N_4 ($d \leq 1$ мкм) при 1650 – 1750°C вводят¹ добавки Al_2O_3 (15 – 50 %) и MgO (2,5 – 5 %). С этой же целью спекание Si_3N_4 предлагают² проводить в окислительной среде при 1500°C, вводя в порошок $\text{Si}_3\text{N}_4 \geq 1$ % (по массе) кремниевой кислоты, а также Al_2O_3 , MgO .

Керамику с волокнистой структурой получают [141] прессованием и спеканием в среде азота (NH_3) смеси ~ 1 % металлического кремния и (или) ферросилиция [≤ 88 % (мол.) от количества кремния], ≤ 8 % (мол.) Y_2O_3 , остальное Si_3N_4 .

Материал³ из Si_3N_4 (40 – 90 %) с добавкой стабилизированной ZrO_2 (10 – 60 %) получают спеканием следующим образом. Шликер на основе парафина [90 % (по массе)] и воска [10 % (по массе)] заливают в форму под давлением 0,3 – 0,5 МПа. При медленном нагревании до 180°C в течение 1,5 – 2 ч удаляют связку в засыпку из Al_2O_3 . Спекание отлитых изделий ведут в среде азота при 1550 – 1600°C в течение 2 ч.

Для предотвращения испарения Si_3N_4 , кремния, образования белого налета SiO_2 на поверхности изделий спекание Si_3N_4 рекомендуется⁴ проводить в засыпке из порошка Si_3N_4 и (или) SiO_2 со смесью ≥ 1 % из BN , AlN , SiC и C . Предложено также проводить спекание нитрида кремния при 1700 – 1800°C в атмосфере азота под давлением 4 – 6 МПа [142].

Горячее прессование. Горячее прессование порошков Si_3N_4 – распространенный метод получения высокоплотных изделий из нитрида кремния и композиций на его основе. Его обычно проводят с использованием графитового пресс-инструмента; поверхности, контактирующие с прессуемым порошком, футеруют (обмазывают) нитридом бора. Это предотвращает взаимодействие графита с Si_3N_4 и позволяет легко извлекать спрессованные изделия из пресс-формы. Интересные варианты горячего прессования – псевдоизостатическое прессование, когда в качестве среды, передающей давление на формируемое изделие, используют, например, окись магния, нитрид бора, графит, алюмосиликаты с добав-

¹ Пат. 3953221 (США), 1976. ² Пат. 48-38448 (Япония), 1973. ³ Пат. 49-40123 (Япония), 1974.

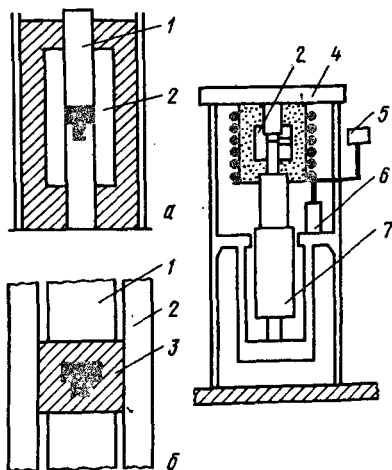
⁴ Заявка 51-105598 (Япония), 1978; пат. 4038092 (США), 1977.

ками флюоритов, и непосредственно изостатическое прессование, когда уплотнение проводится газовой атмосферой.

Схема псевдоизостатического горячего прессования Si_3N_4 в сравнении с обычным горячим прессованием показана на рис. 26. Газовая среда при горячем прессовании в графитовых пресс-формах преимущественно состоит из монооксида углерода, который при 1500°C способствует превращению Si_3N_4 в карбид кремния. Использование нитрида бора как среды, передающей давление, позволяет избежать образования SiC .

Рис. 26. Схема обычного горячего (а) и псевдоизостатического (б) прессования [78, с. 197]:

1 — графитовый пуансон; 2 — графитовая матрица; 3 — инертный "жидкий" порошок; 4 — рама пресса; 5 — оптический пирометр; 6 — датчик линейных перемещений; 7 — плунжер



Первые опыты по горячему прессованию порошков нитрида кремния выявили, что чистый Si_3N_4 не уплотняется до теоретической плотности вплоть до температур, близких к температуре плавления. В связи с этим проведено много исследований по изысканию эффективных добавок, которые при горячем прессовании аналогично спеканию образуют жидкую фазу, интенсифицирующую процесс уплотнения и тем самым способствующую достижению теоретической плотности материала. Опробовано большое количество добавок: CaO , Y_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 , SnO , Na_2O , TiN , BN , Mg_3N_2 , AlN , Al_2O_3 , CeO_2 и др. Лучшие результаты в отношении плотности, структуры, прочности материалов получены при горячем прессовании Si_3N_4 с малыми количествами добавок MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN , CeO_2 или их сочетаниями.

Исследования изостатического прессования порошков Si_3N_4 технической чистоты показали, что можно получать изделия с относительной плотностью более 95 % без использования каких-либо добавок [143], (Иен, Сикора [144, с. 444 — 449]). Прессование порошковых заготовок ведут в оболочках из молибдена, кварцевого или боросиликатного стекла. Порошок Si_3N_4 предварительно уплотняют изостатическим прессованием при давлениях 300 — 600 МПа и после механической обработки образцы зачехловывают.

Ниже приведены результаты по изостатическому прессованию чистого порошка $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [20 % $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, средний размер частиц 1,56 мкм, основные примеси, % (по массе): O 2,3; Al 0,02; Fe 0,04; Na 0,04 (Иен, Сикора [144, с. 444 — 449]):

Вид прессования	Газовое изостатическое			Псевдоизостатическое		
$t, ^\circ\text{C}$	1550—1620	1760	1760	1150—1290	> 960	1260
$p, \text{МПа}$..	137—155	280	280	342	419	317
$\tau, \text{ч}$	1	1	1	0,75	1,5	2
$\rho_{\text{отн}}, \%$..	80	89	95	68	79	94
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, % (по массе)	50	90	100	—	35	91

Исходные образцы имели относительную плотность $\sim 50\%$. Из приведенных данных видно, что для достижения плотности $> 90\%$ от теоретической необходимы высокие температуры и большие давления прессования. В образцах с высокой плотностью преобладает β -фаза Si_3N_4 . В то же время при больших давлениях прессования $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение может протекать ниже 1150°C (Иен, Сикора [144, с. 444 — 449]).

Интересны результаты по получению практически беспористого материала из Si_3N_4 без активирующих добавок горячим изостатическим прессованием при относительно невысоких температурах (1200°C) и давлении 5 ГПа, которое обычно используют при синтезе алмазов. Порошок Si_3N_4 перед горячим прессованием компактируется в никелевой оболочке динамическим прессованием до $\rho_{\text{отн}} = 96\%$ (Кавада, Ондора [144, с. 1151]).

В работах [122], Шимада, Огава и др., [144, с. 519 — 527] изучены закономерности кристаллизации и горячего прессования серии аморфных и кристаллических порошков Si_3N_4 при давлениях свыше 5 ГПа. Воздействие высоких давлений на технический и очищенный Si_3N_4 подавляет его диссоциацию вплоть до 2600°C ; при этих условиях не наблюдается структурных и фазовых превращений Si_3N_4 [145]. При горячем прессовании аморфного порошка Si_3N_4 максимальная относи-

Т а б л и ц а 12. Горячее прессование Si_3N_4 при давлении 5 ГПа [122]

Метод получения порошка	Характеристика порошка			Серия образцов
	структура	$s, \text{м}^2/\text{кг}$	примеси, % (по массе)	
Синтез из смеси $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3$	Аморфный	26 000	O 0,5; Si ~ 8	1
То же	"	14 000	O 1; Si 1	2
Синтез из смеси $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3$	"	43 000	—	3
Si_3N_4 марки SN-502	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, следы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	4 300	O 1; Cl 0,05	4
Si_3N_4 марки SN-502 после виброизмельчения	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, следы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	4 500	O 1; Cl 0,05; WC 0,9	5

тельная плотность 92 % достигается при 1300°C ($\tau = 0,5$ ч) и давлении 5 ГПа; образцы, спеченные из α -Si₃N₄, при этих режимах имеют $\rho_{\text{отн}} \approx 95$ % (Шимада, Огава и др., [144, с. 519 — 527]).

Согласно данным рентгеноструктурного анализа закаленных образцов из аморфного Si₃N₄ ниже 600°C даже при давлении 8 ГПа ($\tau = 72$ ч) кристаллизация Si₃N₄ не происходит [144, с. 519 — 527]. Заметное количество (> 30 %) α -Si₃N₄ в аморфном Si₃N₄ появляется при температуре выше 1000°C и давлении 5 ГПа. Полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение Si₃N₄ наблюдается при 1500°C и $p = 2 \div 5$ ГПа. Исходные таблетки диаметром 3,5 мм и высотой 6,4 мм, полученные изостатическим прессованием порошков при $p = 210$ МПа, предварительно отжигали при 1200°C в азоте или аммиаке [122]. Основные результаты этих экспериментов приведены в табл. 12. В образцах серии 1 свободный кремний расположен в матрице Si₃N₄ в виде отдельных зерен, больших по размеру, чем зерна Si₃N₄. Значения микротвердости (30 ГПа) этих образцов выше известных определений микротвердости горячепрессованного Si₃N₄. Нитрид кремния этой серии структурно стабилен в азоте при 1650, 1750°C ($\tau = 40$ мин). При 1850°C в результате диссоциации Si₃N₄ в образцах серии 2 отмечено небольшое содержание свободного кремния, который распределен неравномерно.

Предварительное измельчение порошка обеспечивает получение образцов (серия 5) максимальной плотности и высокой микротвердости.

В целом уплотнение Si₃N₄ при столь высоком давлении прессования существенно зависит от метода получения, химического состава порошка. Для получения образцов высокой плотности и микротвердости температура горячего прессования должна быть выше 1500°C. При этом наличие свободного кремния в исходных порошках приводит к заметному уско-

Предварительная термообработка при 1200°C	$t_{\text{прес}}, ^\circ\text{C}$	Свойства после горячего прессования			
		ρ , кг/м ³	фазовый состав	H_{μ} , ГПа	размер зерна, мкм
NH ₃	1400	2750	—	—	—
NH ₃	1500	3110	β -Si ₃ N ₄ ; 5 % Si	30,8	0,2
N	1600	3050	β -Si ₃ N ₄ ; 5 % Si	30	0,2
N	1500	3150	β -Si ₃ N ₄	—	—
N	> 1550	3150	β -Si ₃ N ₄	26	0,2
NH ₃	1500	2570	—	18	—
NH ₃ (1300°C)	1550	2900	β -Si ₃ N ₄	—	0,2X0,8
N	1500	2650	—	25	—
N	1550	2890	β -Si ₃ N ₄	—	0,5
N	1500	3150	α -Si ₃ N ₄ ; < 10 % β -Si ₃ N ₄	25	1,0
N	1550	3190	—	—	—

рению уплотнения. Горячее прессование при $800 - 1400^{\circ}\text{C}$ порошков Si_3N_4 по сравнению с уплотнением AlN , TiC при столь высоких давлениях изучено также в работе [146]. Относительная плотность 96 % для порошка Si_3N_4 чистотой 99,7 – 99,9 % при давлении 5 ГПа достигается при 1300°C , а образцы, спрессованные из порошка AlN , имеют теоретическую плотность при $T/T_{\text{дис}} \approx 0,3$. Отметим, что аналогичные эксперименты проведены и на порошках SiC , Al_2O_3 . Получение SiC с плотностью, близкой к теоретической, возможно при 1600°C . Ультратонкие порошки SiC эффективно уплотняются при 5 ГПа лишь при 2100°C . Наоборот, у Al_2O_3 высокая плотность достигается уже при $900 - 1200^{\circ}\text{C}$.

Свойства горячепрессованного Si_3N_4 сильно зависят от природы кристаллизующихся фаз на границах зерен при охлаждении после горячего прессования с участием жидкой фазы. По совокупности параметров кристаллическая фаза должна удовлетворять следующим требованиям [50]:

- а) кристаллизоваться из стекловидной фазы, которая, смачивая частицы Si_3N_4 , обуславливает эффективное уплотнение при спекании;
- б) кристаллизация не должна сопровождаться значительными объемными изменениями, приводящими к внутренним напряжениям, которые снижают прочность;
- в) температурный коэффициент линейного расширения должен быть близок к таковому для $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\alpha \approx 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$);
- г) иметь хорошие механические свойства.

Механизм образования жидкой фазы при горячем прессовании Si_3N_4 с различными активирующими добавками изучен недостаточно. Присутствие в нитриде кремния MgO приводит к образованию на границах зерен форстерита и энстатита. Оксид иттрия образует с Si_3N_4 соединение $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (см. рис. 5), которое плавится при 1780°C . Предполагается, что при горячем прессовании $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с оксидом магния аналогично процессу спекания MgO реагирует с диоксидом кремния, который присутствует на поверхности кристаллов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, с образованием форстерита. При температуре выше примерно 1500°C происходит $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение. Дополнительно SiO_2 реагирует с Mg_2SiO_4 , образуя жидкую эвтектику, которая при охлаждении остается на границах зерен как стекловидная фаза.

При горячем прессовании исходных порошков Si_3N_4 с добавками, образующими жидкую фазу, параллельно с уплотнением происходит $\alpha \rightarrow \beta$ полиморфное превращение Si_3N_4 . Подробное исследование кинетики, механизма уплотнения и $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода выполнено при горячем прессовании Si_3N_4 с добавками MgO [15], Y_2O_3 [147], CeO_2 [119].

Изучение горячего прессования Si_3N_4 с добавкой MgO проводили [15], используя порошок Si_3N_4 99,9 % чистоты [содержание примесей, % (по массе): $\text{Fe} < 0,1$; $\text{Cu} < 0,01$; $\text{Al} < 0,01$; $\text{Ca} < 0,001$; $\alpha/\beta = 95/5$; размер частиц 0,15 мкм, $s = 12500 \text{ м}^2/\text{кг}$].

Высокие значения плотности ($\rho_{\text{отн}} > 95$ % относительной) реализуются при температурах горячего прессования выше 1600°C (рис. 27, а).

Возрастание концентрации MgO от 1 до 10 % эффективно сказывается на увеличении плотности Si_3N_4 при горячем прессовании (рис. 27, б).

При горячем прессовании [147] Si_3N_4 (94 % α -фазы, размер частиц 0,15 мкм) с 10 % (по массе) $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [эквивалентно 6,6 % (по массе) Y_2O_3] и с 10 % (по массе) $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ образцы имеют плотность более 95 и 90 % соответственно при 1750 и 1650°C ($P = 20$ МПа). Уплотнение с добавкой $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ идет более активно, чем с Y_2O_3 . В горячепрессованных образцах с 10 % (по массе) $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ при 1675°C вторая фаза представлена соединением $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Y}_2\text{O}_3$, а в образцах с 6,6 % (по массе) Y_2O_3 , кроме основной фазы β - Si_3N_4 , установлено наличие $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot 10\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{Y}_2\text{O}_3$ и следы $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$. Использование добавки $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ вместо Y_2O_3 более предпочтительно, поскольку в этом случае при горячем прессовании исключается возможность образования соединения $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, которое снижает коррозионную стойкость Si_3N_4 на воздухе.

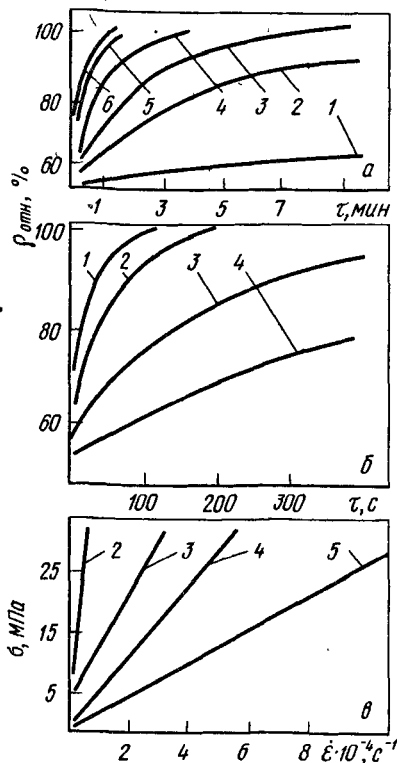


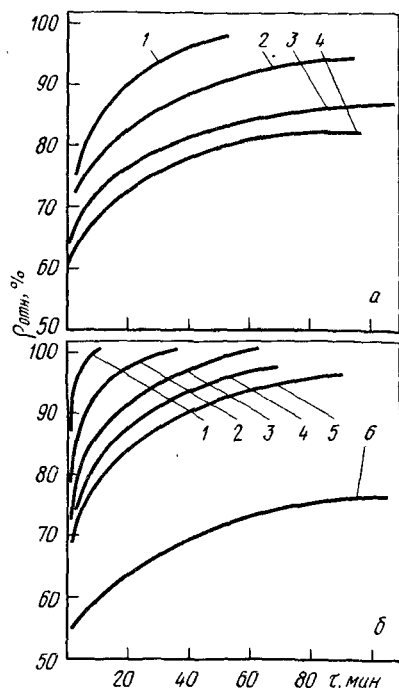
Рис. 27. Изменение относительной плотности (а, б) и связь приложенного напряжения со скоростью деформации (в) при горячем прессовании Si_3N_4 — MgO ($P = 20$ МПа) [15]:

а, в: Si_3N_4 — 5 % MgO ; 1 — 1450°C; 2 — 1550; 3 — 1600; 4 — 1650; 5 — 1700; 6 — 1750°C; б: 1 — 10 % MgO ; 2 — 5; 3 — 2; 4 — 1 % MgO ; $t = 1650^\circ\text{C}$; в — $\rho_{\text{отн}} = 75 \%$

Горячее прессование в атмосфере азота порошка Si_3N_4 марки АМЕ (см. табл. 11) с 1 — 20 % (по массе) CeO_2 изучено в интервале 1550 — 1700°C и давлениях $P = 14,7 \div 39,2$ МПа [119]. Температура появления жидкой тугоплавкой фазы ортосиликата церия состава $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ в системе Si_3N_4 — CeO_2 ориентировочно находится в области 1350 (Si_3N_4 — MgO) — 1500°C (Si_3N_4 — Y_2O_3). Образование жидкой фазы ортосиликата церия возможно в результате окисления Si_3N_4 в присутствии CeO_2 по суммарной реакции: $84\text{CeO}_2 + 7\text{Si}_3\text{N}_4 + 33\text{SiO}_2 = 18\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O} + 14\text{N}_2$ либо по реакции [148]: $6,67\text{Si}_3\text{N}_4 + 6,67\text{CeO}_2 + 1,33\text{O}_2 = \text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O} + 3,67\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{N}_2$, а также за счет взаимодействия продуктов реакции окисления

свободного кремния: $4\text{CeO}_2 + \text{Si} = \text{SiO}_2 + 2\text{Ce}_2\text{O}_3$ и $7\text{Ce}_2\text{O}_3 + 9\text{SiO}_2 = 3\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$. Фазы $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ и $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Si}_3\text{N}_4$ сосуществуют до 1700°C . При температуре выше 1700°C ортосиликат церия неустойчив и реагирует с Si_3N_4 с образованием оксинитрида церия по схеме [148]: $\text{Ce}_{4,67}(\text{SiO}_4)_3\text{O} + 1,67/3\text{Si}_3\text{N}_4 + 6,68/6\text{N}_2 \rightleftharpoons 4,67\text{CeSiO}_2\text{N} + 1,83\text{O}_2$.

При обсуждении спекания Si_3N_4 с различными добавками отмечено, что наибольший эффект на уплотнение оказывает добавка MgO в сравнении с Y_2O_3 , CeO_2 . Подобная картина наблюдается и при горячем прессовании.



Сравнение данных рис. 27 и 28 при 1600°C и $\tau = 10$ мин показывает, что плотность композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - 5\%$ MgO близка к теоретической, а плотность образцов Si_3N_4 с 5% CeO_2 составляет 75% . Различие ощутимое, если учесть и то обстоятельство, что в последнем случае давление прессования несколько выше.

Как и при горячем прессовании Si_3N_4 с добавкой MgO , увеличение содержания CeO_2 заметно активизирует процесс уплотнения.

Рис. 28. Влияние CeO_2 на уплотнение Si_3N_4 при горячем прессовании ($P = 29,4$ МПа) [119]:

a: $\text{Si}_3\text{N}_4 - 5\%$ CeO_2 ; 1 — 1700°C ; 2 — 1650 ; 3 — 1600 ; 4 — 1550°C ; б: 1 — 20; 2 — 15; 3 — 7,5; 4 — 2,5; 5 — 1% CeO_2 ; 6 — Si_3N_4 , $t = 1650^\circ\text{C}$

Добавка CaF_2 также ускоряет кинетику уплотнения порошков Si_3N_4 в интервале $1200 - 1700^\circ\text{C}$ [149].

Отмеченным выше требованиям, которые предъявляются ко второй фазе, кристаллизующейся при горячем прессовании Si_3N_4 с участием жидкой фазы, лучше удовлетворяет α -кордиерит ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), а также его основные фазы, которые могут кристаллизоваться из расплава в системе $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в присутствии 5% (по массе) CaO .

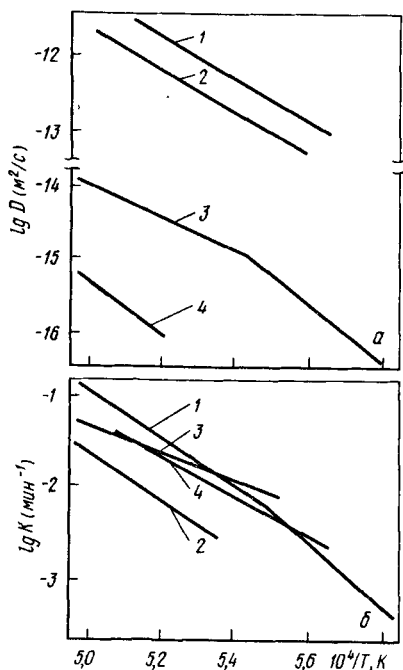
Горячее прессование Si_3N_4 ($68 - 89\%$ α -фазы) с комплексом добавок SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , TiO_2 хотя и привело к получению образцов β - Si_3N_4 с кристаллизацией на границах зерен преимущественно α -кордиерита, однако из-за малых включений форстерита или энстатита в матрице Si_3N_4 , действующих как источники напряжений, прочностные свойства

при комнатной температуре оказались ниже лучших промышленных марок горячепрессованного Si_3N_4 и близки к прочности Si_3N_4 с добавкой MgO [50].

Рассмотрим вероятный механизм уплотнения Si_3N_4 при горячем прессовании с добавками MgO , Y_2O_3 , CeO_2 [15, 119, 147]. Анализ первичных данных (см. рис. 27) показал, что начальный непродолжительный период (порядка нескольких секунд) изотермического уплотнения, когда относительная плотность брикетов достигает 60 – 70 %, связан с процессом перегруппировки частиц, протекающим с участием жидкой фазы (силикаты магния). Последующее уплотнение обусловлено пластической деформацией частиц. На этой стадии уплотнения, связанной с механизмом растворение – осаждение, анализ кривых изменения плотности (рис. 28) с использованием выражения $\Delta l/l \cong A \tau^n$ в координатах $\lg(\Delta l/l_n) - \lg(\tau - \tau_n)$ выявил следующее. С учетом линейных изменений l_n образца на стадии перегруппировки частиц за время τ_n показатель степени n уменьшается с ростом температуры от 0,25 – 0,33 до 0,17 – 0,2.

Рис. 29. Зависимость коэффициента диффузии (а) и константы скорости $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения (б) Si_3N_4 от температуры [15, 119, 147]:

а: 1 – 10 % CeO_2 ; 2 – 5 % CeO_2 ; 3 – 5 % MgO ; 4 – 10 % $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;
б: 1 – 5 % MgO ; 2 – 10 % $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;
3 – 4 % $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$;
4 – 5 % CeO_2



Это свидетельствует о том, что при низких температурах горячее прессование лимитируется диффузионным переносом вещества, а при высоких температурах кинетика процесса определяется реакцией на границах зерен. На заключительной стадии с ростом доли β - Si_3N_4 и когда плотность приближается к теоретической, вклад в уплотнение механизма растворение – осаждение снижается и преобладающую роль начинают играть процессы ползучести, связанные со скольжением вдоль границ зерен.

С привлечением модели Кобле, когда скорость уплотнения линейно зависит от приложенного давления $dp/d\tau = CPD\Omega\omega/L^3kT$ (здесь C – постоянная; D – коэффициент диффузии; Ω – атомный объем; ω – толщина границ; k – постоянная Больцмана), были оценены коэф-

фициенты граничной диффузии, контролирующие уплотнение Si_3N_4 с рассматриваемыми добавками.

На рис. 29 приведены температурные зависимости константы скорости $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения и коэффициента граничной диффузии при горячем прессовании Si_3N_4 с различными добавками. При вычислении коэффициентов диффузии по выражению Кобле ширину границ оценивали из экспериментально наблюдаемой линейной связи скорости уплотнения с количеством второй фазы в предположении, что она равномерно распределена по границам зерен.

Относительная величина коэффициентов диффузии на рис. 29, а, которые в силу сделанных приближений в значительной мере имеют оценочный характер, качественно согласуется с результатами уплотнения нитрида кремния с добавками MgO , Y_2O_3 .

Аналогично нитриду кремния, содержащему MgO , кинетика $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения в присутствии CeO_2 , Y_2O_3 следует реакции первого порядка. При горячем прессовании скорость перехода $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в β -фазу практически не зависит от давления прессования и в основном определяется температурой, начальной концентрацией $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, жидкой фазой и протяженностью межфазных границ α — жидкость — β .

Энергии активации уплотнения и полиморфного превращения при горячем прессовании для рассматриваемых композиций, как правило, близки (табл. 13). Это свидетельствует о том, что оба процесса контролируются диффузией по границам зерен.

Предполагается, что $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение протекает аналогично механизму уплотнения, когда $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ растворяется в расположенных по границам зерен фазах в зоне сжимающих напряжений и выделяется в недеформированных участках в виде $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ путем диффузии растворенных атомов в фазах, кристаллизующихся по границам зерен [15].

Исследование процесса рекристаллизации при горячем прессовании порошка Si_3N_4 технической чистоты с 5 % (по массе) MgO (содержание примесей, % (по массе): $\text{Si}_{\text{своб}}$ 0,3 — 0,7; O 4,5; Fe, Al, Ca 2,6; C 1,2) показало, что отдельные исходные гексагональные изометричные частицы Si_3N_4 размером 0,5 — 1,5 мкм в результате пластической деформации превращаются в зерна меньших размеров преимущественно той же формы, а вытянутые призматические частицы Si_3N_4 остаются не-

Т а б л и ц а 13. Энергия активации уплотнения и $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения при горячем прессовании Si_3N_4 [15, 119, 147]

Композиция, % (по массе)	Q, кДж/моль (t, °C)	
	уплотнение	$\alpha \rightarrow \beta$ -превращение
Si_3N_4 — 5MgO	450 (1550—1750)	500 (1550—1750)
	695 (1450—1550)	690 (1425—1550)
Si_3N_4 — (5 — 10) CeO_2	540 (1500—1700)	470 (1500—1700)
Si_3N_4 — 10 $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	645 (1650—1750)	480 (1500—1650)
Si_3N_4 — 4 $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	—	250 (1550—1750)

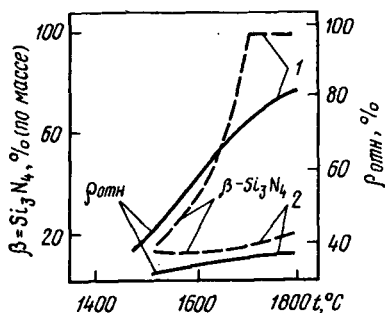
разрушенными и расположены хаотично [150]. Средний размер зерен горячепрессованных образцов ($1600 - 1700^{\circ}\text{C}$) составляет $5 - 10$ мкм. Наблюдается интенсивная локальная рекристаллизация части тонкодисперсной массы исходного Si_3N_4 в виде иглообразных и изотропных зерен размером $20 - 30$ мкм.

Исходный порошок нитрида кремния α -фазы обычно, как отмечено, содержит примеси W, Ca, C, Al, Fe, SiO_2 . Электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования горячепрессованного Si_3N_4 технической чистоты выявили, помимо основной фазы β - Si_3N_4 , наличие фаз $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiC и WC [20, 151]. Преобладают вытянутые до 2 мкм кристаллы призматической формы β - Si_3N_4 толщиной $0,2 - 0,4$ мкм. Подобную структуру имеет $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Примеси SiC, WC в количестве $3 - 5\%$ (по массе) расположены в матрице Si_3N_4 в виде глобул.

Получение однофазных материалов — одно из возможных направлений улучшения свойств Si_3N_4 , в частности высокого уровня прочности при температурах более $1000 - 1200^{\circ}\text{C}$.

Однофазный материал состава $\text{Si}_{2,9}\text{Be}_{0,1}\text{N}_{3,8}\text{O}_{0,2}$ (сибеон), имеющий относительную плотность свыше 95% , получен при горячем прессовании смеси порошков: α - Si_3N_4 с BeSiN_2 или Be_3N_2 [150, 152]. Горячее прессование смеси порошков BeSiN_2 и предварительно измельченного порошка Si_3N_4 марки SN-502 [$0,321\%$ (по массе); Fe и Ca $0,015\%$ (по массе); $s = 11000 \div 13000 \text{ м}^2/\text{кг}$] выполнено при 1780°C , 15 мин и 70 МПа .

Рис. 30. Горячее прессование α - Si_3N_4 (1) и с добавкой $7\% \text{ BeSiN}_2$ (2) ($P = 70 \text{ МПа}$; $\tau = 15$ мин) [152]



Вид уплотнения Si_3N_4 с добавкой $7\% \text{ BeSiN}_2$ показан на рис. 30. Заметна большая разница в изменении плотности и скорости $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения для α - Si_3N_4 и композиции α - $\text{Si}_3\text{N}_4 - 7\% \text{ BeSiN}_2$.

Рассмотрение общих закономерностей спекания и горячего прессования нитрида кремния показывает, что для обоих методов получения плотных материалов характерен единый механизм уплотнения и полиморфного $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Чистые порошки Si_3N_4 , как показано, спекаются очень плохо. Использование добавок оксидов металлов, образующих при спекании жидкую фазу, существенно активизирует усадку, что в конечном счете позволяет получать высокоплотные материалы. Важную роль в кинетике уплотнения играют и свойства используемых порошков Si_3N_4 (дисперсность, фазовый состав). Так, для лучшей спекаемости содержание α -фазы в порошках Si_3N_4 должно быть максимальным.

Как следует из приведенного сравнения процессов спекания и горячего прессования Si_3N_4 с различными добавками, их вклад в кинетику уплот-

нения и $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения неодинаков. Наибольший эффект реализуется при комплексном использовании добавок.

Для получения нитридокремниевых материалов горячим прессованием с относительной плотностью более 90 — 95 % оптимальное количество добавок должно составлять примерно 5 % (по массе). При большем их содержании высокоплотные изделия можно получить и методом спекания. Следует отметить, что горячее прессование эффективно для изготовления однофазных материалов на основе нитрида кремния.

Реакционное спекание. Совмещение процессов образования химического соединения и спекания — прием, который довольно часто используют при получении материалов на основе карбида кремния [25] и нитрида кремния [51, 116]. Этот метод, хотя и не совсем удачно, называют реакционным спеканием.

Образование нитрида кремния сопровождается увеличением объема на 22 %/моль Si_3N_4 . Получаемая теоретически плотность зависит от начальной плотности сформованных брикетов из порошка кремния и степени его азотирования. Начальная плотность заготовок зависит от метода формования порошка кремния. Обычно при изостатическом прессовании, одноосном прессовании плотность не превышает 1600 кг/м^3 , при плазменном распылении, шликерном литье 1800 кг/м^3 . В реальных условиях на степень превращения кремния в Si_3N_4 , конечную плотность реакционноспеченного Si_3N_4 , помимо исходной плотности спрессованного порошка кремния, существенное влияние оказывает дисперсность, гранулометрический состав порошка кремния, условия азотирования (см. гл. I, разд. 4).

Подробное исследование влияния начальной плотности заготовок, размера частиц порошка кремния [4 — 80 мкм; 0,8 — 0,05 % (по массе) Fe; 0,6 — 0,3 % (по массе) O], температуры, времени, количества примесей на кинетику азотирования показало следующее [85].

Максимальная степень превращения кремния в Si_3N_4 при азотировании порошков Si ($d \approx 4 \text{ мкм}$; $t = 1350^\circ\text{C}$; $\tau = 10 \div 50 \text{ ч}$) наблюдается у образцов с минимальной исходной относительной плотностью. Это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является фильтрация газа к частицам кремния. При этих же условиях образование нитрида кремния, как и в ранних исследованиях, существенно ускоряется при уменьшении размера частиц кремния. В предположении, что концентрация азота, диффундирующего в объем образца к частицам кремния через поверхностный слой Si_3N_4 , пропорциональна степени превращения кремния, последнюю можно определить из выражения $F = f(D\tau/d^2)$, где $D\tau/d^2 = 1 - 2/3\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$. Следовательно, если диффузионные процессы определяют кинетику азотирования, то уменьшение размера частиц должно вызывать увеличение скорости реакции.

Для второго предельного случая степень превращения определяется соотношением $\alpha \sim g(K\tau/L^2)$, где K — проницаемость; L — характерный размер брикета.

Таблица 14. Влияние технологических факторов на кинетику азотирования кремния [78, с. 259]

Фактор	Степень влияния фактора	
	при фильтрации газа	при химической реакции
Структура пор	Сильное	Не влияет
Размер частиц кремния d	$dx/d\tau \sim d$ или $dx/d\tau \sim d^2$	Сильное; $x \sim f(\tau/d^2)$
Размер брикета L	$x \sim f(\tau/L^2)$	Не влияет
Температура	Слабое	Сильное; $dx/d\tau \approx A \exp - Q/RT$

Качественно влияние различных факторов на кинетику азотирования в предельных случаях иллюстрируется данными табл. 14.

Таким образом, доля превращения кремния в нитрид кремния возрастает, когда уменьшаются исходная плотность, размер частиц кремния, увеличивается температура. Подтверждением этого могут служить типичные экспериментальные закономерности азотирования (рис. 31), полученные при варьировании различных параметров процесса. Различная плотность азотируемых брикетов может быть достигнута введением в порошок кремния нитрида кремния.

Экзотермическая природа реакций образования Si_3N_4 предъявляет жесткие требования к контролю технологических параметров с целью получения качественных изделий. Контроль теплового эффекта реакции становится особенно важным при азотировании массивных заготовок (≥ 1 кг).

На рис. 32 показана схема автоматической системы насыщения и режим азотирования для получения крупных изделий из Si_3N_4 (заготовки устанавливают в печь на подложки из Si_3N_4 . Перед азотированием печь вакуумируют при 700°C , 16 ч; избыточное давление азота равно 2,8 МПа). Заготовки из порошка кремния сформованы шликерным литьем.

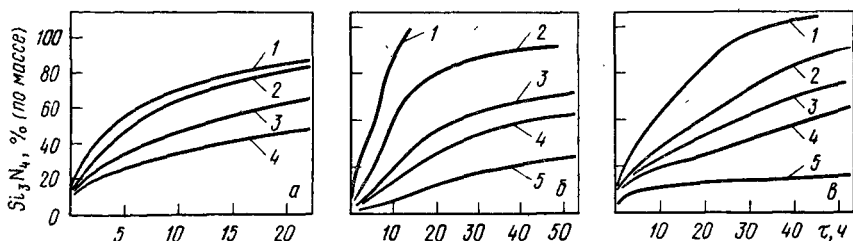


Рис. 31. Влияние добавок Si_3N_4 (а), размера частиц (б) и температуры (в) на кинетику азотирования кремния [78, с. 253]:

а: $t = 1375^\circ\text{C}$; 1 — 50; 2 — 25; 3 — 10 % Si_3N_4 ; 4 — чистый Si; б: $t = 1370^\circ\text{C}$; d_{Si} , мкм; 1 — 20; 2 — 29; 3 — 41; 4 — 47; 5 — 67; в: 1 — 1390°C ; 2 — 1370°C ; 3 — 1340°C ; 4 — 1320°C ; 5 — 1260°C

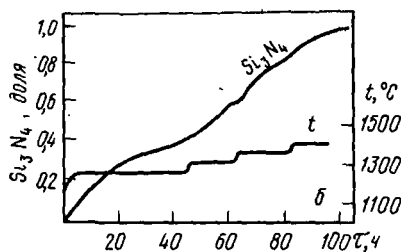
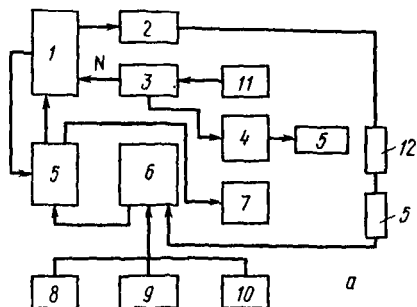


Рис. 32. Автоматическая система (а) и режим (б) азотирования крупногабаритных заготовок кремния [153]:

1 — печь; 2 — датчик давления; 3 — расходомер; 4 — регуляторы потока газа; 5 — контроль температуры; 6 — управление приборами; 7 — двухкоординатный самописец; 8 — время нагрева; 9 — таймер; 10 — время охлаждения; 11 — источник азота; 12 — контроль потока

Преобладающими дефектами реакционноспеченного Si_3N_4 являются большие поры, образующиеся в результате плавления несвязанного кремния, когда температура азотирования становится выше температуры его плавления. Реакционноспеченный Si_3N_4 обычно имеет пористость 20 — 30 % (примерно 80 % от общей пористости составляют поры $\leq 0,1$ мкм [51]) и содержит α - и β -фазы Si_3N_4 ($\sim 60 - 80$ %), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, свободный кремний.

На стадии реакционного спекания с образованием Si_3N_4 пористая структура компактного кремния претерпевает определенные изменения. В работе [154] различают макро-, и микро-, нано- и пикопоры. Макропоры — поры в сформованном тем или иным способом брикете из порошка кремния; размер, объемная доля их колеблются в широких пределах в зависимости от свойств порошка кремния, метода его формования. Доля макропор обычно составляет 0,27 — 0,44, а их размер меняется от единиц до нескольких сотен микрон. Образование микропор размером до нескольких сотен микрон связывают с плавлением частиц кремния при его азотировании. На границе раздела $\text{Si} - \text{Si}_3\text{N}_4$ образуются нано- (зона кремния) и пикопоры (зона Si_3N_4). Появление нанопор обусловлено конденсацией вакансий атомов кремния, диффундирующих через образующийся слой Si_3N_4 к внешней поверхности. Диффузия азота через границу раздела $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}$ приводит к частичному заполнению нанопор в результате взаимодействия азота с парами кремния и одновременно к образованию пикопор.

Ниже сравниваются свойства реакционноспеченного Si_3N_4 , полученного азотированием мелкого (А) и крупного (Б) порошков кремния [23]:

Сорт	А	Б
Доля реакции, %	89,9	93
$\text{Si}_{\text{своб.}}$ % (объемн.)	< 4	< 4
ρ , кг/м ³	2410	2380

$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, % (по массе)	82	60
α/V_0 , %	62	45
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, % (по массе)	18	40
β/V_0 , %	13,6	30
Общая пористость, %	22	25
Открытая пористость, %	17	10,8
Микропоры, мкм	0,073	0,185
	(0,01—2)	(0,04—0,5)
Макропоры, мкм	1,5 (1—10)	10 (1—50)
Размер зерна α -фазы, мкм	$l = 0,5$;	$l = 0,7$;
	$d = 0,1$	$d = 0,1$
Размер зерна β -фазы, мкм	0,5	3

Порошки кремния с размером частиц менее 10 мкм (сорт А) и 37 — 63 мкм (сорт Б) имели удельную поверхность соответственно 2090 и 2400 м²/кг и содержали следующие примеси, % (по массе) :

	Fe	Al	Ca	C	O
Сорт А . . .	0,58	0,17	0,02	0,04	0,8
Сорт Б . . .	0,8	0,16	0,02	0,05	0,04

Реакционное спекание в атмосфере 96 % (объемн.) N₂ — 4 % (объемн.) H₂ компактных образцов, полученных изостатическим прессованием порошков кремния (см. гл II, разд. 1) при 500 МПа и предварительно спеченных в гелии при 1150°C, 4 ч, проводили по режиму: выдержка при 1150°C, 70 ч, нагрев до 1390°C в течение 40 ч и охлаждение.

Влияние дисперсности порошка кремния на свойства реакционно-спеченного Si₃N₄ показано в табл. 15.

Как видно из табл. 15, измельчение повышает плотность Si₃N₄; с ростом дисперсности кремния существенно снижается количество несвязанного кремния, т.е. растет выход Si₃N₄ в результате образования $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Отношение α/β , аналогично приведенным выше данным, при азотировании увеличивается с уменьшением размера частиц кремния. Возможно, что кинетику образования $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ускоряет повышенное содержание кислорода в мелкодисперсных порошках. При реакционном спекании композиций 10 % Si₃N₄ — 90 % Si и 60 % Si — 40 % SiC по двухступенчатому режиму: 1) 1300°C — изотермическая выдержка и 2) азотирование при 1700°C, образцы имели плотность 2800 кг/м³ ($\rho_{\text{отн}} = 88\%$). В обоих случаях порошки формовали методом термопластичного литья. Реакционноспеченный Si₂N₂O 95 %-ной чистоты (< 5 % $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) получен [44] азотированием при 1450°C смеси

Т а б л и ц а 15. Свойства реакционноспеченного Si₃N₄ [116]

s , м ² /кг	Плотность, кг/м ³		Фазовый состав, % (по массе)		
	Si	Si ₃ N ₄	Si	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
3 000	1720	2120	36	43	21
11 500	1740	2560	18	66	16
14 500	1700	2560	12	71	17
23 300	1570	2520	3	86	11

порошков $\text{Si} - \text{SiO}_2$, которые для предотвращения образования Si_3N_4 предварительно нагревают при 1350°C в окислительной атмосфере.

В заключение рассмотрим несколько примеров получения изделий из Si_3N_4 методом реакционного спекания.

Изделия из Si_3N_4 получают¹, добавляя к металлическому порошку кремния с размером частиц < 5 мкм 36 — 45 % диспергатора — толуола, ацетона. После смешивания, сушки и измельчения порошок кремния нагревают в атмосфере азота. Прочность на изгиб спеченных изделий равна 200 МПа.

Детали из Si_3N_4 изготавливают², смешивая 65 % Si и 35 % органической связки (35 — 40 % бутилметакрилата и 60 — 65 % трихлорэтилена). В конечной стадии азотирования при $1000 - 1450^\circ\text{C}$ образцы выдерживают в течение времени, достаточного для образования Si_3N_4 .

При изготовлении изделий реакционным спеканием³ вначале получают пористый остов заданной формы из порошка кремния отливкой кремния (40 — 98 %) в кокиль с добавками лития, магния, бария, алюминия и др. Металлы растворяют в кислоте и азотируют пористый остов.

Изделия из Si_3N_4 с контролируемой пористостью можно получать реакционным спеканием различными методами. Например, пористые изделия получают⁴ в две стадии. Отформованное изделие нитрируют на 5 — 50 % при $1000 - 1200^\circ\text{C}$ в атмосфере азота, затем наносят напылением слой кремния необходимой толщины и проводят вторичный обжиг в азоте при $1400 - 1650^\circ\text{C}$.

Газопроницаемость пористого материала на основе Si_3N_4 предложено⁵ снижать путем пропитки кордиэритом, который более эффективен по сравнению с обычно применяемой SiO_2 . Пропитку Si_3N_4 10 — 15 % кордиэрита проводят погружением в водный раствор термически неустойчивых солей магния и алюминия, например $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. После пропитки материал нагревают до 800°C для удаления воды и разложения солей.

Пористые газопроницаемые изделия (плиты, трубки) для использования, например, при электролизе алюминия, предлагают⁶ получать азотированием смеси порошков окислов CaO , MgO , SiO_2 , Y_2O_3 с тонкодисперсным кремнием, кремнеземом и добавками фторидов кальция, магния.

Для получения изделий высокой прочности и теплопроводности их изготавливают⁷ формованием смеси порошков кремния и нитридов кремния, хрома с последующим обжигом в среде азота (аммиака) при $1450 - 1550^\circ\text{C}$. В этих условиях CrN разлагается, азот связывается кремнием, а хром равномерно распределяется между зёрнами Si_3N_4 .

Дополнительная обработка. Реакционноспеченный нитрид кремния в силу высокой остаточной пористости по сравнению с горячепрессованными, спеченными материалами обладает более низким уровнем прочности (см. подробно в гл. III). Дополнительными приемами создания защитных плотных поверхностных покрытий, про-

¹ Заявка 51-53526 (Япония), 1977. ² Пат. 3819786 (США), 1974.

³ Пат. 236463 (ФРГ), 1976. ⁴ Пат. 49-15048 (Япония), 1974. ⁵ Пат. 1508798 (Англия), 1978. ⁶ Пат. 4069058 (США), 1978. ⁷ Пат. 53-47249 (Япония), 1978.

питкой различными химическими агентами в результате существенного повышения плотности, изменения структуры в ряде случаев удается в значительной мере компенсировать отмеченные недостатки, присущие реакционноспеченному нитриду кремния.

Кратко рассмотрим первые результаты исследований этого направления, которое получило развитие лишь в последнее время.

Для создания¹ на поверхности изделий из Si_3N_4 , полученного реакционным спеканием, тонкого (≤ 100 мкм) беспористого покрытия на нее наносят порошок кремния и затем при 1400°C в течение 15 мин осуществляют нагрев в ВЧ-индукторе в среде азота.

Радикально повлиять на структурные характеристики реакционноспеченного Si_3N_4 можно, проводя пропитку его в вакууме при $250 - 300^\circ\text{C}$ кремнийорганическими соединениями, например гексафенолциклотрисизаном, метифенилполисилоаном с последующей термообработкой при $600 - 1400^\circ\text{C}$ [155]. После пропитки увеличивается плотность, отношение α/β фаз. Интересно отметить, что фаза $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, имеющаяся в исходном материале, исчезает после операции пропитки. При разложении силазанов и полисилоанов наблюдается появление нитевидных кристаллов с "капелькой" роста на конце, обогащенной железом.

Пропитка² золев Al_2O_3 и нагревание в течение 2 ч при 1400°C в среде азота ($p_N = 0,1$ МПа), поддерживая контролируемое парциальное давление $p_{\text{SiO}} = 133 \div 1330$ Па за счет нагревания эквимольной смеси $\text{SiO}_2 - \text{Si}$, повышает плотность Si_3N_4 с 2300 до 2360 кг/мм³ и прочность при изгибе со 140 до 210 МПа.

Многочисленной пропиткой тетрахлоридом кремния ($p = 0,1 \div 1$ МПа) и осаждением в порах реакционноспеченного Si_3N_4 имиды кремния с помощью газообразного жидкого аммиака и обжигом в среде азота выше 1500°C можно³ снизить пористость с 20 до 5 %.

Повысить плотность реакционносвязанного Si_3N_4 можно, проводя дополнительную операцию спекания в засыпке. Спекание образцов плотностью 2700 кг/м³ (75 - 85 % $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$), полученных азотированием порошка кремния 98,5 % чистоты (примеси, % (по массе): Fe 0,6 - 0,8; Al 0,2; O 0,5; Fe_2O_3 2,5) крупностью 3 мкм, добавками оксидов магния и иттрия изучено при $1780 - 1925^\circ\text{C}$ [156]. Добавку MgO в Si_3N_4 вводили многократной импрегнацией $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в растворе метанола, с последующим термическим разложением соли. Порошок Y_2O_3 с размером частиц 5 мкм добавляли к порошку кремния до операции азотирования. Данные по спеканию этих материалов суммированы в табл. 16.

Т а б л и ц а 16. Спекание реакционносвязанного Si_3N_4 [156]

Состав, % (по массе)	Материал засыпки	Режим спекания		Усад-ка, %	ρ , кг/м ³	Фазовый состав
		t , $^\circ\text{C}$	τ , ч			
100 Si_3N_4	Si_3N_4	1870	5	—	2930	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
	$\text{Si}_3\text{N}_4 - 6\% \text{ MgO}$	1780	20	2,5	2950	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
	$\text{Si}_3\text{N}_4 - 20\% \text{ Y}_2\text{O}_3$	1850	20	1,7	2950	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$
$\text{Si}_3\text{N}_4 - 3,25 \text{ MgO}$	$\text{Si}_3\text{N}_4 - 5\% \text{ MgO}$	1780	20	3,5	3190	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
$\text{Si}_3\text{N}_4 - 10\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{Si}_3\text{N}_4 - 20\% \text{ Y}_2\text{O}_3$	1875	40	4,5	3250	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{N}_2$

¹ Пат 54-40086 (Япония), 1976.

² Заявка 53-49854 (Япония), 1979. ³ Пат. 4122220 (США), 1978.

При нагревании Si_3N_4 в засыпке из чистого Si_3N_4 наряду с уплотнением на поверхности образцов образуется пористый слой в результате разложения Si_3N_4 при $1780 - 1925^\circ\text{C}$. Без учета поверхностного слоя плотность достигает 2930 кг/м^3 (пористость 8 %). Спекание в засыпке Si_3N_4 с MgO и Y_2O_3 предотвращает изменение состава при спекании. Структура спеченного материала $\text{Si}_3\text{N}_4 - 3,25 \% \text{MgO}$, имеющего $\rho_{\text{отн}} 98 \%$, аналогична горячепрессованным образцам эквивалентного состава.

Для повышения прочности Si_3N_4 в окислительной среде предложено¹ пропитывать его оксидами CaO , SrO , BaO , MgO , FeO , Al_2O_3 . Например, после обработки образцов в расплаве $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или в растворе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и прокаливании на воздухе при 850°C , а затем термообработки в окислительной среде в течение 100 ч при 1250°C прочность их снизилась на 12 — 20 %. У необработанных образцов при тех же условиях прочность упала более чем на 50 %.

Как и у карбида кремния, оксида алюминия прочность горячепрессованного нитрида кремния при закалке с 1350°C и охлаждении в воде и силиконовом масле на воздухе заметно повысилась [157]. Закалка с более высоких температур не повышает прочность либо приводит к ее снижению. Исходные образцы имели $\sigma_{\text{изг}} = 766 \text{ МПа}$, а после закалки $\sigma_{\text{изг}} = 922 \div 1055 \text{ МПа}$.

Определение влияния ориентации шлифования и величины абразивных частиц на прочность Si_3N_4 показало [158], что образцы, вырезанные параллельно направлению прессования, имели прочность на 13 — 19 % выше, чем образцы, вырезанные в перпендикулярном направлении. Шлифовка зернами размерами 44 и 74 мкм мало влияет на прочность, а зернами размером 177 мкм снижает ее на 30 — 35 %. Ориентировочно $\sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} \approx 0,82 \div 0,94$.

Важную роль в технологии изделий из нитридокремниевых материалов играет дополнительная механическая обработка. В связи с высокой твердостью и хрупкостью эти материалы обрабатывают преимущественно с помощью алмазного инструмента — пил, метчиков, паст и пр. Применяют мягкие режимы обработки.

Рассмотренные выше различные варианты формования и спекания Si_3N_4 разнообразны, что, несомненно, расширяет возможности технологов и материаловедов при создании изделий на основе Si_3N_4 . Различные методы формования и спекания Si_3N_4 не столько конкурируют, сколько дополняют один другого, обеспечивая широкий спектр изготавливаемых материалов по свойствам и изделий по форме и размерам.

Некоторые особенности микроструктуры нитридокремниевых материалов. Общей особенностью технологии спекания и горячего прессования является то, что эти процессы, в силу специфики свойств Si_3N_4 , для достижения высокой плотности материалов проводят с участием жидкой фазы. Поэтому получаемые данными методами материалы на основе нитрида кремния преимущественно многофазны. Фазовый состав материалов, свойства стекловидных силикатных фаз, кристаллизующихся на границах зерен, могут варьироваться в широких пределах в зависимости от чистоты Si_3N_4 , вида и количества используемых добавок. При рассмотрении различных технологических аспектов спекания и горячего прессования Si_3N_4 акцентировалось внимание и на формировании структуры.

Спеченные и горячепрессованные материалы, как упоминалось выше, кроме основной фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, обычно содержат MgSiO_3 (Mg_2SiO_4) в

¹ Пат. 1536290 (Англия), 1978.

случае спекаемой добавки MgO или силикаты иттрия, церия — добавки Y_2O_3 , CeO_2 , а также $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiC , включения WC .

Морфология структуры реакционноспеченного Si_3N_4 характеризуется соотношением α/β фаз, размером зерен, пористостью. В этих материалах, помимо Si_3N_4 , как правило, присутствуют свободный кремний, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, SiC .

Кроме оптической металлографии, для анализа тонких особенностей микроструктуры нитридокремниевых материалов эффективно используют высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и растровую электронную микроскопию (РЭМ). Для оценки характера распределения элементов при спекании, окислении и других процессах в материалах на основе Si_3N_4 широко применяют рентгено-спектральный микроанализ (РСМА).

Ниже проиллюстрированы характерные детали структурного строения некоторых материалов из нитрида кремния и сиалонов, полученных различными методами.

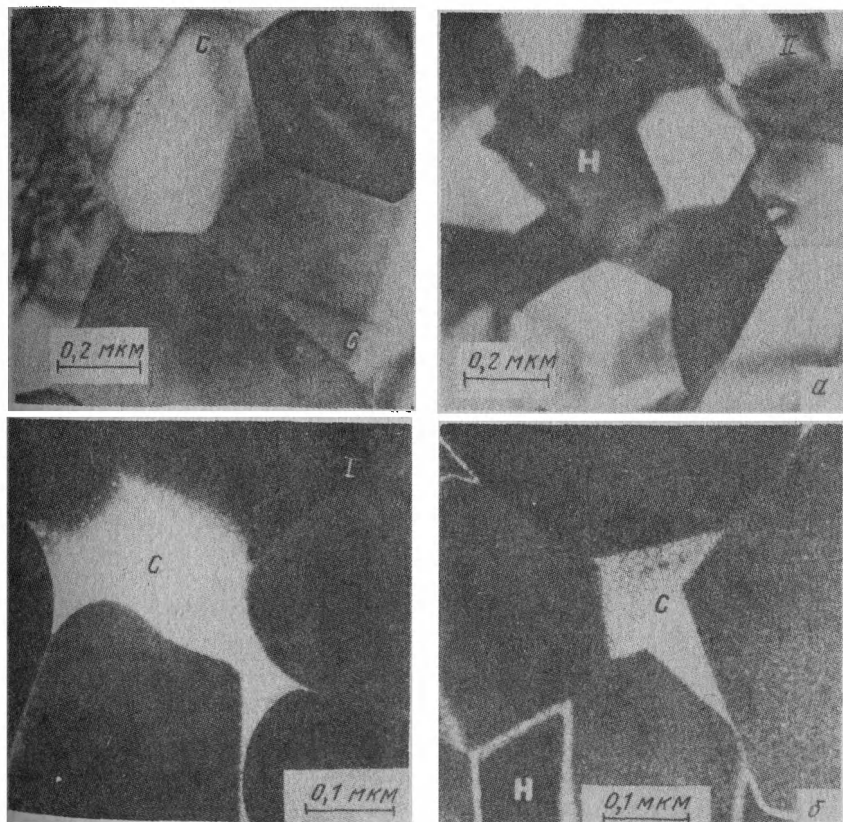
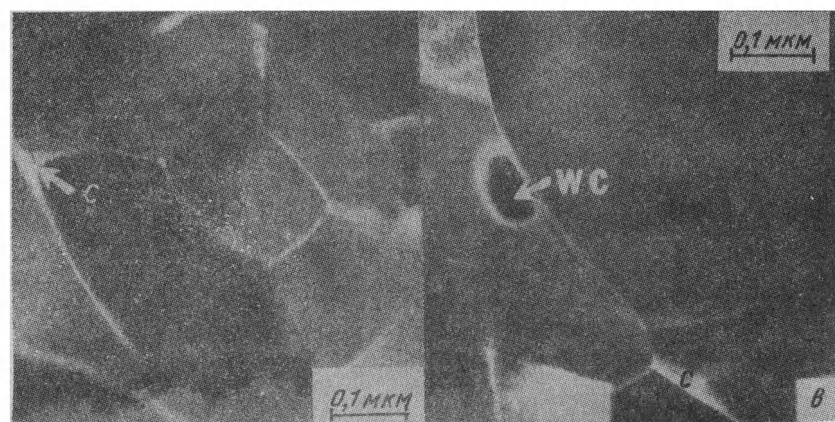
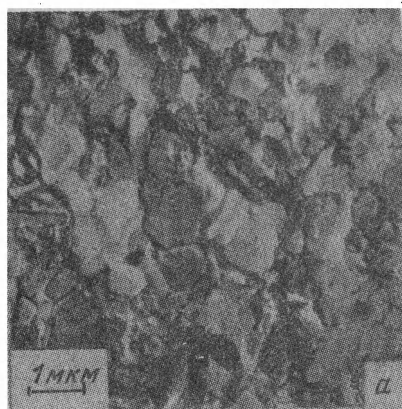


Рис. 33. Структура Si_3N_4 (ПЭМ), спеченного с добавкой $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ (I) и $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (II) [151]:

а — светлопольное изображение; б — темнопольное изображение

Рис. 34. Структура горячепрессованного Si_3N_4 (РЭМ) (а) и ПЭМ (б, в) [78, с. 129; 151]:

а — фрактография излома; б — светлопольное изображение; в — темнопольное изображение; а, б — HS-130; в — NC-132



На примере спеченного нитрида кремния с добавками MgO , Al_2O_3 (I), Y_2O_3 , Al_2O_3 (II) и горячепрессованного Si_3N_4 марок HS-130 и NC-132 проиллюстрируем характерные структуры плотных материалов (состав HS-130, % (по массе): Mg 0,7; Al 0,07 – 0,12; Ca 0,02 – 0,08; Fe 0,1 – 0,7; Cr 0,04; K , Na 0,006 – 0,01; Ni , Ti 0,03; W 0,3 – 3; C 0,04 – 0,43; O 2 – 5 [117]. Состав NC-132, % (по массе): Mg 0,4 – 0,6; Al 0,18 – 0,3; Fe 0,16 – 0,35; Ca 0,006 – 0,1; Mn 0,05; W 1,5 – 2; O 3 [159].

Средний размер зерен (300 – 500 нм) несколько больше у спеченного материала I. Оба материала (особенно I) содержат малую долю аномально больших зерен размером несколько микрометров. Основная фаза – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. В материале II (рис. 33) имеется примерно 16 % H -фазы $\text{Y}_3(\text{SiO}_4)_3\text{N}$. Спеченные материалы содержат большое количество призматических зерен, окруженных либо стекловидной (C), либо H -фазой (рис. 33). На стыках границ и внутри зерен обычно нет пор, т.е. материалы имеют практически теоретическую плотность. Большие поры выявляются электронно-микроскопическим анализом. На рис. 33 хорошо видно, что почти на всех границах зерен имеются пограничные слои стекловидной фазы C толщиной $(1,5 \pm 0,5)$ нм, которые окружают также H -фазу и включения WC .

Аналогично спеченным материалам, у горячепрессованного Si_3N_4 марок HS-130 и NC-132, как видно на рис. 34, доля аномально больших зерен размером несколько микрометров невелика, средний размер зерен равен 300 – 500 нм. В этих материалах основная фаза – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; имеется ~ 5 % $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, который расположен на стыках нескольких границ зерен.

Другие кристаллические примеси (WC , включения, содержащие Fe , Ni , Cr , Mn) концентрируются на границах зерен, форма которых преимущественно произвольная. Характер распределения стекловидной фазы (рис. 34) подобен спеченным материалам.

На рис. 35 – 39 показаны характерные структуры реакционносвязанного Si_3N_4 на различных стадиях получения при азотировании порошка кремния. На рис. 35, а и б для степени азотирования кремния 30 % пока-

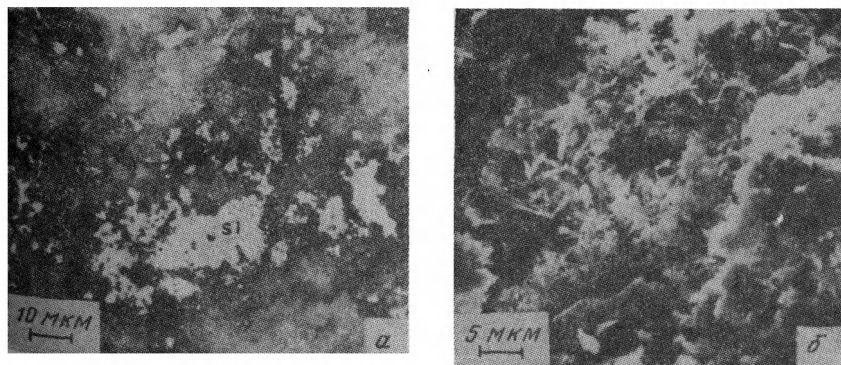


Рис. 35. Структура реакционносвязанного Si_3N_4 [78, с. 323] (степень азотирования 30 %):

а – оптическая микрофотография; б – СЭМ

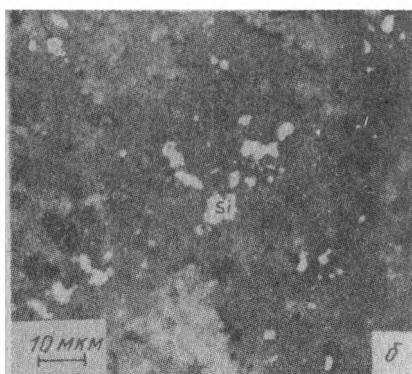
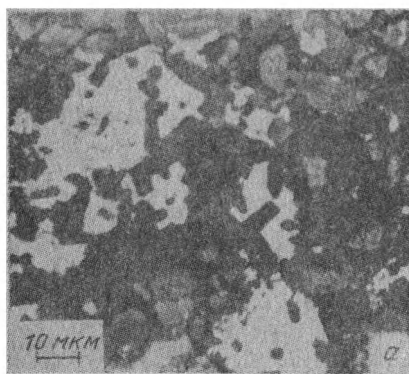


Рис. 36. Микрофотографии реакционноспеченного Si_3N_4 [78, с. 323]. Степень азотирования кремния: а — 60 %; б — 80 %; В — $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; А — $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$; Р — поры

зано формирование соответственно закрытых областей несвязанного кремния в матрице Si_3N_4 (М) и плотного переплетения игольчатых кристаллов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Рис. 36, а и б наглядно иллюстрирует рост β -фазы Si_3N_4 в больших зернах кремния и наличие структурных составляющих: α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, свободный кремний, поры — характерные для реакционноспеченного Si_3N_4 .

На рис. 37, а и б показаны соответственно структуры спеченных материалов, полученных при температуре выше и ниже температуры плавления кремния. В первом случае материал имеет плотность 2340 кг/м^3 и содержит 40 % α - и 60 % β -фазы Si_3N_4 . Во втором случае плотность материала 2500 кг/м^3 и количество α -фазы составляет 60 % (40 % $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$). Оба материала наряду с порами размером $\sim 2 \text{ мкм}$ содержат поры размером до 20 мкм , количество которых намного больше в материале, полученном азотированием расплавленного кремния.

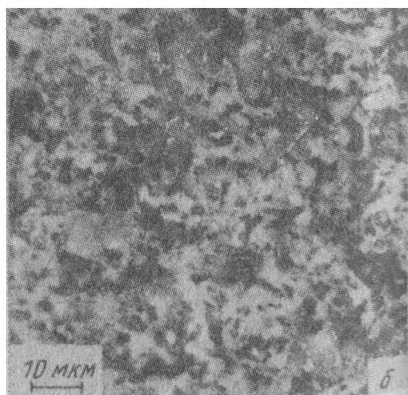
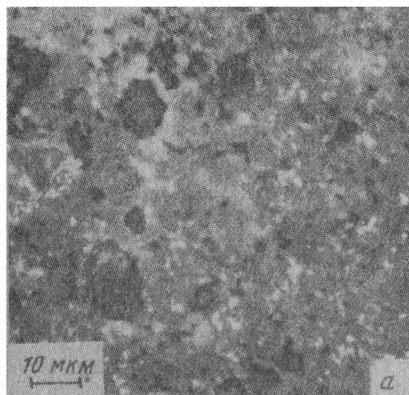


Рис. 37. Структура реакционноспеченного Si_3N_4 [78, с. 323]

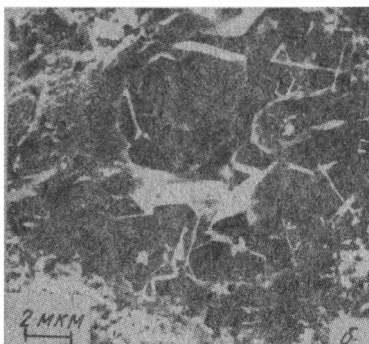
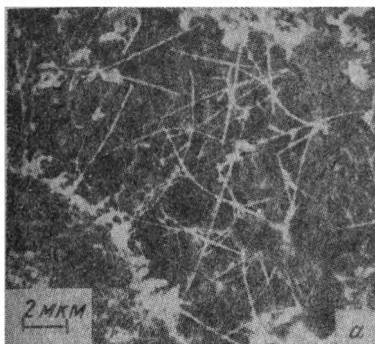


Рис. 38. Растровые изображения реакционноспеченного Si_3N_4 [78, с. 323]

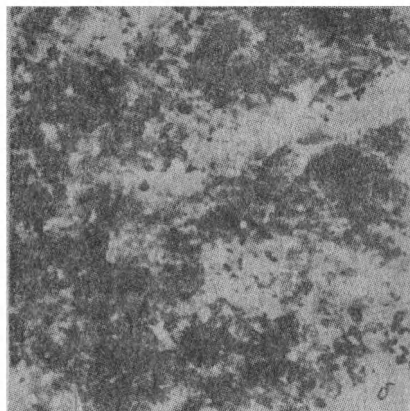
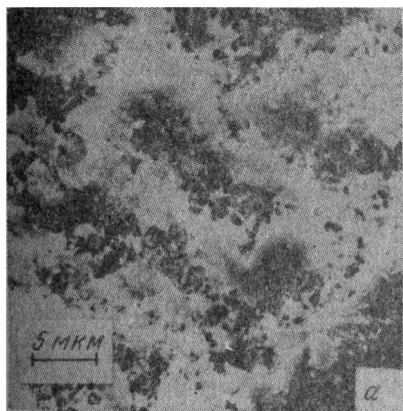


Рис. 39. Структура Si_3N_4 , полученного азотированием в 100 % N_2 (а) и в смеси 99 % N_2 + 1 % H_2 (б) [160]

При получении Si_3N_4 реакционным спеканием возможно сохранение определенной доли исходной пористости в порошковом брикете из кремния (рис. 38, а) и образование пор в результате вытекания расплавленного кремния (рис. 38, б).

При азотировании в атмосфере чистого азота наблюдаются кристаллы размером 5 — 10 мкм и зерна иглообразной формы (рис. 39, а). Реакционное спекание в смеси 99 % (по массе) N_2 + 1 % (по массе) H_2 сопровождается образованием более однородной структуры с меньшим размером зерен (рис. 39, б). В обоих случаях образцы имели плотность 2300 кг/м^3 (пористость 28 %).

3. ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК, ПОКРЫТИЙ, МОНОКРИСТАЛЛОВ

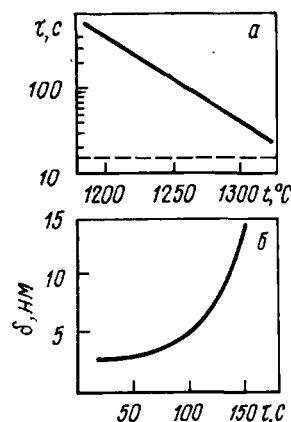
Выше были рассмотрены основные реакции, протекающие в газовой фазе при получении порошков нитрида кремния осаждением из газовой фазы из смесей $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$, $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$.

Закономерности осаждения Si_3N_4 из газовой среды исследованы и изложены в ряде работ (например, [8, 9, 74, 161 — 165]).

Пленки, покрытия. Кристаллический Si_3N_4 высокой чистоты с $\leq 0,3\%$ O_2 получен осаждением из газовой фазы из смеси $\text{SiF}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ на графитовую подложку, нагретую до 1450°C [161]. При расходах реагентов: NH_3 10^{-4} моль/с, SiF_4 $1,7 \cdot 10^{-5}$ моль/с скорость осаждения составила $0,007 - 0,014$ мкм/с. Материал $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ от белого до черного цвета, плотностью $98 - 100\%$ от теоретической устояв до 1800°C .

Из смеси $\text{SiF}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ нитрид кремния осаждали на кремний, горячепрессованный или реакционноспеченный Si_3N_4 , сплавы на основе никеля, кобальта, ниобия [162]. Однако тонкие ($0,66$ мм) пластины имели степень прозрачности 55% при длине волны $2,5 - 5$ мкм. Для повышения адгезии покрытий на изделиях из сплавов на основе никеля и кобальта их поверхности предварительно подвергают термобработке газовой смесью $\text{SiF}_4 - \text{N}_2$.

Детально закономерности осаждения тонких слоев Si_3N_4 применительно к задачам электроники изложены в монографии [9]. В частности, охарактеризованы термодинамические и кинетические особенности взаимодействия моносилана и тетрахлорида кремния с аммиаком, описаны реакторы для осаждения диэлектрических пленок, подробно проанализированы различные методы синтеза нитридо-



кремниевых пленок в технологии твердотельных устройств. Поэтому мы охарактеризуем получение пленок из Si_3N_4 в ограниченном объеме преимущественно применительно к задачам покрытий.

Тонкие однородные пленки Si_3N_4 (менее 10 нм) получены на поверхности (ориентация $[100]$ или $[111]$) монокристалла кремния (содержание бора $1 \cdot 10^9 - 2 \cdot 10^{10}$ атом/м³) азотированием при $1200 - 1300^\circ\text{C}$ [55]. Для удаления оксидной поверхностной пленки пластины предварительно очищали травлением в HF с последующей промывкой в деионизированной воде.

Рис. 40. Условия роста пленок Si_3N_4 [55]

Граничные условия роста пленок Si_3N_4 с различной морфологией поверхности показаны на рис. 40, а. В этих опытах содержание воды в азоте было менее $10^{-4} - 10^{-5}\%$ (объемн.). Условия роста однородных пленок Si_3N_4 с гладкими ровными поверхностями ограничены областью между сплошной и пунктирной линиями. Шероховатые поверхности с кристаллической морфологией характерны для получения пленок в области над сплошной линией. На границе раздела областей на поверхности пленок наблюдается небольшая пятнистость в виде точечных центров кристаллизации. Повышение чистоты азота расширяет область режимов получения однородных пленок. При расходе азота $8,3 \cdot 10^{-5}$ м³/с и температуре 1250°C однородные пленки толщиной ≤ 10 нм и скорости роста $\geq 0,28$ нм/с могут быть получены по условиям, приведенным на рис. 40, б.

Технология покрытия молибдена нитридом кремния путем ионного напыления описана в работе [163]. Молибден испаряется под воздействием электронного пучка ($E = 1 \div 2$ кВт) и смешивается с аммиаком. Образующийся в условиях тлеющего разряда между активированным кремнием и азотом аморфный Si_3N_4 осаждается

на молибден под действием приложенной разности потенциалов (температура подложки 400 — 1000°C). В зависимости от условий осаждения ($v = 0,017 \div 0,2$ мкм/с) покрытие из Si_3N_4 , близкое к стехиометрическому составу, получается темно-серого или красновато-коричневого цвета. В покрытии присутствуют примеси кислорода и углерода соответственно до 3 и 5,9 % (по массе). Во избежание образования пор в покрытии оно должно иметь толщину более 10 мкм.

Тонкие пленки из Si_3N_4 получают¹ в тлеющем разряде взаимодействием алилсилана с азотом. При напряжении 0,3 — 1 кВ, частоте разрядного тока 1 — 100 кГц и температурах 200 — 400°C получают пленки толщиной несколько микрометров.

Аморфные пленки на графитовой подложке (образцы $d = 20$ мм; $\delta = 1,5 \div 2$ мм; $l = 100$ мм) получали осаждением из смеси $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3$ в соотношении 1:6 при 1200°C и давлении 0,67 — 1,33 кПа [164]. Расход реагентов: SiCl_4 , $5,6 \times 10^{-6}$ м³/с и NH_3 , $33,3 \cdot 10^{-6}$ м³/с. При температуре до 1200°C кинетика роста пленки лимитируется скоростью химической реакции; при более высоких температурах реакция образования Si_3N_4 протекает в диффузионной области.

Сопоставление экспериментально определенной энергии активации процесса (66,9 кДж/моль) с тепловым эффектом экзотермической реакции (225,7 кДж/моль): $3\text{SiCl}_4(\text{г}) + 4\text{NH}_3 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 12\text{HCl}(\text{г})$ указывает на то, что реакция образования Si_3N_4 протекает по сложному механизму с образованием промежуточных продуктов (например, имидов).

Осаждением из газовой фазы из смеси $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ на графитовую подложку на установке рис. 17 при относительно высоких скоростях осаждения (до 2,0 мкм/с) из Si_3N_4 получены покрытия толщиной до 4,6 мм [74]. Расход реагентов H_2 , NH_3 , SiCl_4 составлял соответственно $1,17 \cdot 10^{-6}$, 10^{-6} , $1,3 \cdot 10^{-8}$ м³/с. В зависимости от условий осаждения получается аморфный или кристаллический Si_3N_4 . Максимальная толщина покрытия из аморфного Si_3N_4 (см. рис. 19, область А) составила 4,2 мм при 1300°C и $0,01 \leq p_{\Sigma} \leq 0,005$ МПа. Кристаллический $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ толщиной 4,6 мм получен при 1400 — 1500°C (рис. 19, область Б). Содержание кремния в аморфных и кристаллических осадках близко к теоретическому составу [60,08 % (по массе) Si]. Количество кислорода увеличивается с уменьшением суммарного давления газовой смеси и температуры осаждения; оно выше в аморфном Si_3N_4 , который в тонких слоях прозрачен.

Характерные структуры поверхности аморфных и кристаллических осадков Si_3N_4 показаны на рис. 41 и 42. При температуре ниже 1200°C и $p = 26,7$ кПа наблюдается первичная структура типа "гальки", которая соответствует вершинам растущих конусов (рис. 41, в). Большие первичные конусы сочетаются со вторичными конусами (рис. 41, д, е). В третьем типичном виде поверхности аморфных осадков, получаемых на границе областей А и Б (см. рис. 19), наблюдаются большие первичные конусы, содержащие ряд небольших вторичных конусов округлой формы (рис. 41, е и ж).

Тонкие кристаллические осадки также прозрачны (рис. 42, а). Поверхность кристаллических осадков (рис. 42, б и в) существенно отлична от вида поверхности аморфного Si_3N_4 и определяется условиями осаждения рис. 19, а.

При высоких температуре и давлении (см. рис. 19, область Б) однородные плотные осадки не образуются; на отдельных участках графитовой подложки вырастают монокристаллические усы Si_3N_4 или частицы иглоподобной формы. Кристаллы максимального размера были 1,5 мм диаметром и 15 мм длиной. Соотношение между плотностью и условиями осаждения Si_3N_4 показано на рис. 43. Плотность аморфного Si_3N_4 , получаемого при 1100 — 1200°C, уменьшается с ростом давления газовой смеси в интервале 1,33 — 5,33 кПа, а в области давлений 5,33 — 8 кПа, наоборот, увеличивается, достигая максимального значения 2700 кг/м³. При 1300 — 1400°C плотность аморфных и кристаллических осадков не зависит от давления газовой смеси. Во всех случаях образование покрытий из Si_3N_4 подчиняется линейному закону $x \sim kt/\rho$, где x — скорость осаждения; ρ — плотность;

¹ Заявка 52-32000 (Япония), 1977.

TERATOLOGY
TETRAHEDR L
TETRAHEDRON
TEX J SCI
TEX REP BIO
TEXT RES J
THEOR POP B
THEOR PRO R
TOX APPL PH
TRAFFIC Q
TRANSFUSION
TRANSP THEO

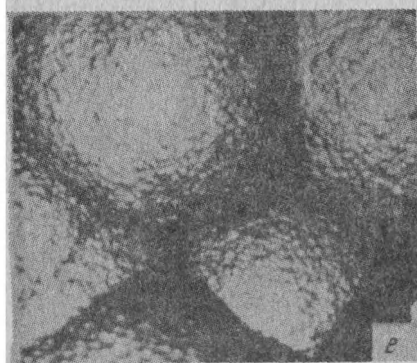
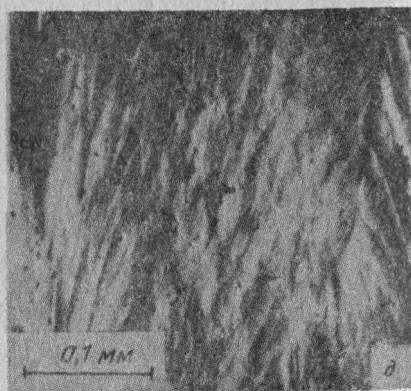
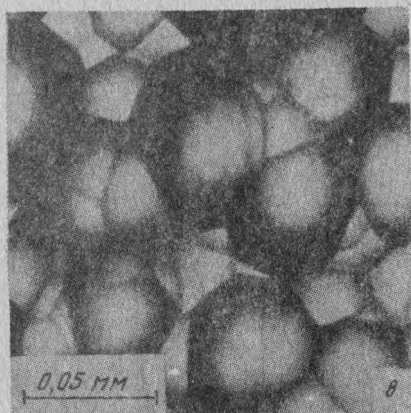


Рис. 41. Структура поверхности аморфных осадков пиролитического Si_3N_4 [74]:
а, б — прозрачный Si_3N_4 , $\delta = 0,09$ мм; а, в — $t = 1200^\circ\text{C}$; $p_\Sigma = 1,33$ кПа;
б — $t = 1300^\circ\text{C}$, $p_\Sigma = 10,7$ кПа; з, д — $t = 1300^\circ\text{C}$, $p_\Sigma = 4$ кПа (д — попереч-
ное сечение); е, ж — $t = 1400^\circ\text{C}$, $p_\Sigma = 2,7$ кПа

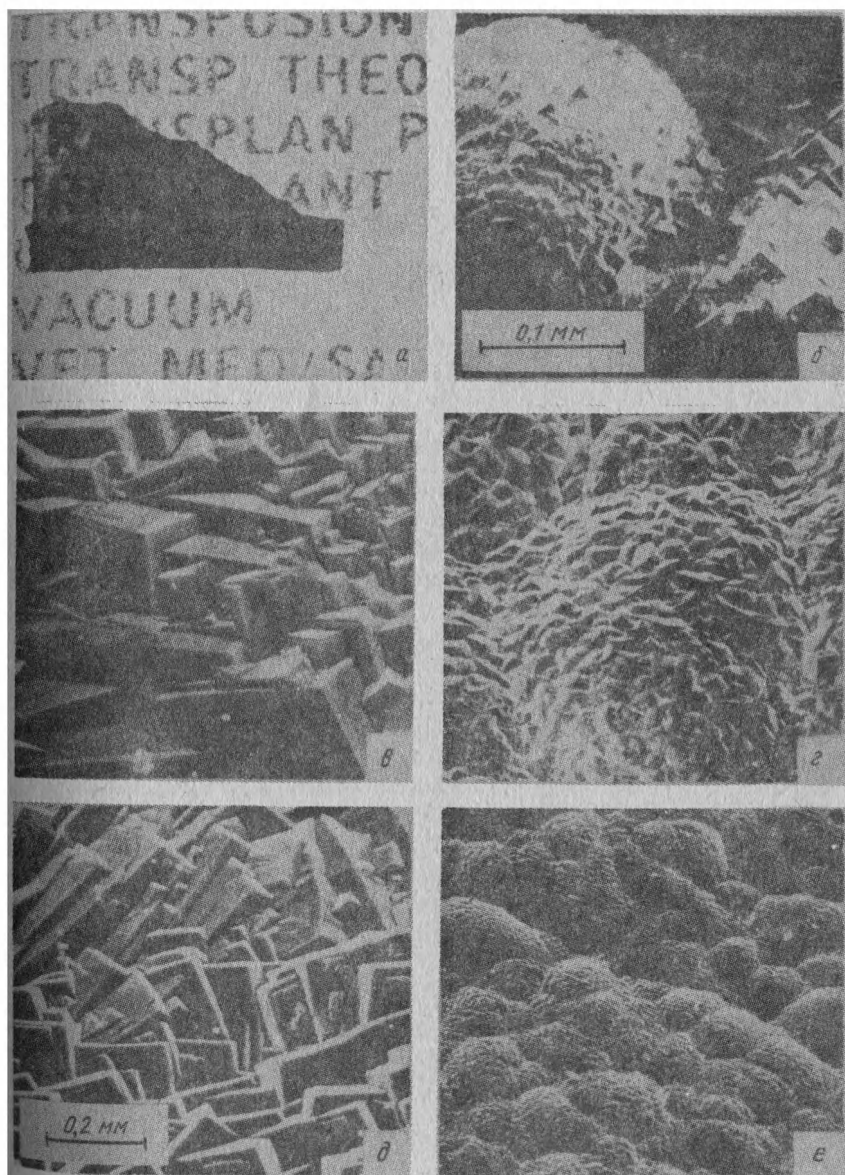


Рис. 42. Структура поверхности кристаллических осадков пиролитического Si_3N_4 [74]:

а — прозрачный Si_3N_4 , $\delta = 0,22$ мм; $t = 1300^\circ\text{C}$; $p_\Sigma = 8$ кПа; б — $t = 1300^\circ\text{C}$, $p_\Sigma = 6,7$ кПа; в — $t = 1300^\circ\text{C}$, $-p = 8$ кПа; г — $t = 1400^\circ\text{C}$; $p_\Sigma = 2,7$ кПа; д — $t = 1400^\circ\text{C}$, $p_\Sigma = 4$ кПа; е — $t = 1500^\circ\text{C}$, $p_\Sigma = 1,33$ кПа

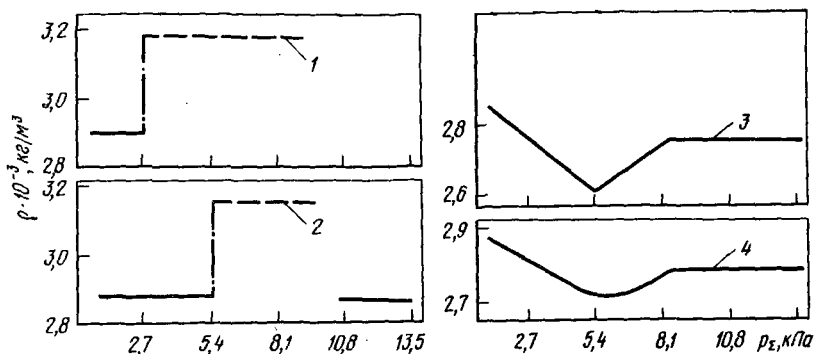


Рис. 43. Влияние условий осаждения на плотность пиролитического Si_3N_4 [74]: 1 — 1400; 2 — 1300; 3 — 1200; 4 — 1100°C; сплошные линии — аморфный Si_3N_4 ; пунктир — кристаллический Si_3N_4 ; штрихпунктир — смешанная структура

$k \sim f(\tau)$ — постоянная. Энергия активации скорости роста аморфных покрытий равна 125 — 170 кДж/моль, а кристаллических 220 кДж/моль. Преимущественными плоскостями роста кристаллического Si_3N_4 являются $\{110\}$, $\{210\}$, $\{222\}$.

Сведения об особенностях получения монокристаллов Si_3N_4 мало-численны. Известно несколько приемов изготовления монокристаллов (табл. 17) — осаждение из газовой фазы из смеси $\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$ или $\text{SiCl}_4 - \text{N}_2 - \text{H}_2$, азотирование порошка кремния, термообработка горяче-прессованного Si_3N_4 , выращивание из расплава кремния, сублимация

Т а б л и ц а 17. Методы получения и свойства монокристаллов Si_3N_4 [74]

Метод получения	Условия получения		Форма кристаллов	Фаза Si_3N_4	Размер кристаллов
	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{МПа}$			
Осаждение из газовой фазы из смеси: $\text{SiCl}_4 - \text{N}_2 - \text{H}_2$ $\text{SiCl}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$	1500—1700	0,1	Призмы	α	$l = 0,1 \div \div 0,5 \text{ мм}$ $d = 1,5 \text{ мм}$ $l = 15 \text{ мм}$ $d = 2 \div 3 \text{ мм}$
	1600—1700	0,0013—0,027	Иглы	α	
	1500—1600	0,0013—0,027	Пирамиды	α	
$\text{SiH}_4 - \text{NH}_3 - \text{H}_2$	1200	0,1	Иглы	α	—
Азотирование Si	1240—1420	0,1 (N_2)	Усы или игольчатые пластины	α	—
Нагревание горяче-прессованного Si_3N_4	1800	0,2 (N_2)	Пластины	α	$0,4 \times 0,27 \times 0,03 \text{ мм}$
Сублимация Si_3N_4	1700	0,1 (N_2)	Усы	β	$l = 0,1 \div \div 0,5 \text{ мм}$
Плавление Si	1650	0,1 (N_2)	Иглы	β	$d = 0,1 \div \div 0,03 \text{ мм}$

Таблица 18. Свойства монокристаллов α - Si_3N_4 [74]

Условия роста		Цвет	Плотность, кг/м ³		O, %	Период решетки, нм		V, нм ³
t, °C	p, кПа		$\rho_{\text{экс}}$	$\rho_{\text{теор}}$		a	c	
1700	1,33	Бесцветный	3180	3179	< 0,1	0,7759	0,5628	0,2934
1600	2,66	Коричневый	3170	3181	~ 0,3	0,7754	0,5625	0,2929
1500	5,32	Красно-коричневый	3170	3182	~ 0,3	0,7753	0,5625	0,2928

Si_3N_4 . Для монокристаллов Si_3N_4 наблюдаются четыре вида морфологии: усы, призмы, иглы, пластины.

Морфология и свойства монокристаллов Si_3N_4 , получаемых осаждением из газовой фазы, сильно зависят от технологических параметров процесса: скорости течения газа, давления газовой смеси, температуры, времени и др. (табл. 18 и рис. 19, б).

Осаждением из газовой фазы из смеси $\text{SiCl}_4 - \text{N}_2 - \text{H}_2$ на графитовую подложку получены монокристаллы Si_3N_4 , представляющие собой правильные гексагональные призмы [165]. Равновесное парциальное давление кислорода в процессе выращивания при высоких температурах составило 6,9 фПа. Содержание кислорода в монокристаллах равно 0,05 — 0,09 % (по массе). Монокристаллы с малым содержанием кислорода [$\leq 0,003$ % (по массе)] прозрачны.

Длинные нитевидные кристаллы из Si_3N_4 получают термообработкой заготовок в течение 2 ч в токе азота при температуре выше 1400°C; заготовки состоят из алюминия, кремния, SiO_2 и тяжелых металлов, очищенных от железа, марганца и их солей.

Нитевидные кристаллы оксинитрида кремния получают нагреванием в токе азота смеси кремния, двуокиси кремния, магния и меди в соотношении $\text{Si} : \text{SiO}_2 : \text{Mg} : \text{Cu} = 5:1:0,3:0,006$ по режиму [166]: подъем температуры со скоростью 0,66°C/с до 800°C, выдержка 10 мин, дальнейший нагрев при 0,08°C/с до 1420°C и выдержка 4 ч. Растворенные кремний и SiO_2 в расплаве легкоплавкой эвтектики между тяжелыми металлами взаимодействуют с образованием монокристаллов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($a = 0,92$ нм, $b = 0,57$ нм) диаметром от 0,17 до 5 — 10 мкм и длиной 0,5 — 1 мм.

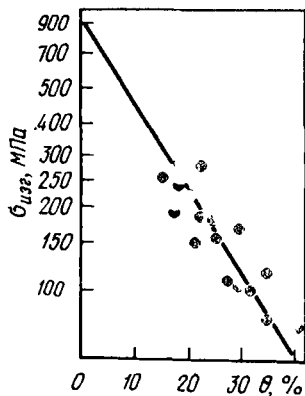
Совершенствование технологии получения монокристалльных волокон и усов Si_3N_4 , с учетом низкого температурного коэффициента линейного расширения и высокой прочности последнего, позволит проводить армирование керамических материалов, а также металлов и сплавов с целью улучшения их физико-механических свойств.

В гл. I, разд. 3, мы рассмотрели некоторые свойства нитрида кремния — преимущественно структурно-слабочувствительные (за исключением, пожалуй, твердости и диффузии) применительно к более или менее чистому по примесям и добавкам нитриду кремния. Однако реальные нитридокремниевые материалы, как показано в гл. II, в большинстве случаев — неоднородные, содержат примеси и добавки, отличаются большим структурным разнообразием. Все это проявляется прежде всего в показателях структурно чувствительных свойств, например влияет на прочность при низких и высоких температурах. Ниже проанализированы особенности прочности материалов на основе нитрида кремния, их коррозионная стойкость и совместимость, а также изложены некоторые сведения о многофазных материалах.

1. ПРОЧНОСТЬ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Нитридокремниевые композиции — типичные хрупкие материалы, не проявляющие макроскопической пластичности при разрушении в широком интервале температур. В этом отношении Si_3N_4 ведет себя аналогично многим другим тугоплавким соединениям — карбидам, боридам, нитридам, оксидам [46]. На прочность такого рода материалов большое влияние оказывает содержание и характер макро- и микродефектов, вид напряженного состояния и скорость деформации. Их разрушение определяется особенностями возникновения и распространения хрупких трещин, подчиняется статистическим закономерностям прочности. Хрупкая природа нитридокремниевых материалов, естественно, требует учета этого обстоятельства не только в условиях эксплуатации изделий, но и в технологических процессах их получения.

Влияние на прочность различных факторов. Прежде всего рассмотрим влияние пористости на прочность. Остаточная пористость характерна для реакционноспеченных материалов, а также для изделий, полученных обычным спеканием и частично горячим прессованием. Зависимости прочности хрупких материалов от пористости, как известно, разнообразны [46, 167], но с достаточной для практики точностью в небольшом интервале пористости неплохо оправдываются соотношения типа: $\sigma \sim \sigma_k \exp(-k\theta)$ или $\sigma \sim \sigma_k (1 - k\theta)$, где σ_k — прочность компактного материала; θ — пористость; k — константа.



Очевидно, что последнее выражение является более частным, поскольку оно — результат разложения в ряд экспоненциального соотношения.

Рис. 44. Зависимость прочности при изгибе от пористости реакционноспеченных материалов [51]

На рис. 44 показана зависимость $\sigma_{изг}$ от пористости, где $\sigma_K = 900$ МПа, $k = 7$. Интересно, что данные для образцов, полученных реакционным спеканием ($\theta = 12 \div 40$ %) и горячим прессованием ($\theta \approx 0$), хорошо согласуются и соответствуют одной экспоненциальной зависимости, хотя рассеяние результатов для реакционноспеченных образцов значительно. Последнее обстоятельство связано с влиянием на прочность формы и размера пор, наличия примесей. В табл. 19 приведены сведения о прочности различных партий Si_3N_4 , полученного реакционным спеканием.

Как видно из табл. 19, зависимость прочности от пористости имеет линейный характер. Максимальные значения прочности характерны для образцов, изготовленных из мелкозернистых порошков кремния; σ_K имеют различные значения.

Кроме того, установлено [88, 89], что прочность реакционноспеченного Si_3N_4 плотностью $2550 - 2600$ кг/м³ максимальна ($\sigma_{изг} = 229 \div 247$ МПа) при азотировании в статических условиях с добавками влаги и минимальна ($\sigma_{изг} = 144 \div 168$ МПа) при азотировании в динамических условиях в смеси N—O ($5 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-2}$ % O). В первом случае прочность при изгибе практически не зависит от концентрации H₂O ($3,5 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-3}$ %) в азоте. В тех же условиях, но при введении в азот кислорода прочность равна $\sigma_{изг} = 204 \div 244$ МПа при $5 \cdot 10^{-5} -$

Таблица 19. Прочность реакционноспеченного Si_3N_4 [88, 89]

Свойства порошка Si	Условия азотирования	ρ , кг/м ³	$\sigma_{изг} = \sigma_K (1 - k\theta)$, МПа
$d = 13$ мкм	$V_N = 1,7 \cdot 10^{-6}$ м ³ /с, $p_N = 110$ кПа	> 1600	285,7 (1—1,99 θ)
$d = 6 \div 40$ мкм; $s = 2700$ м ² /кг. Примеси, % (по массе): Fe 0,74; Al 0,78; Ca 0,28; O 2,5	$V_N = 1,7 \cdot 10^{-6}$ м ³ /с, $p_N = 7$ кПа { O $7 \cdot 10^{-6}$, H ₂ O $3,5 \cdot 10^{-5}$ % (объемн.) } $p_N = 7$ кПа	1600—2500 1600—2500	304,8 (1—1,93 θ) 408,4 (1—1,63 θ)
$d = 13$ мкм	$p_N = 110$ кПа	> 1800	343,9 (1—1,75 θ)
$d = 25 \div 75$ мкм; $s = 1700$ м ² /кг. Примеси, % (по массе): Fe 0,65; Al 0,25; Ca 0,27; O 0,5	$V_N = 1,7 \cdot 10^{-6}$ м ³ /с, $p_N = 7$ кПа { O $7 \cdot 10^{-6}$, H ₂ O $3,5 \cdot 10^{-5}$ % (объемн.) } $p_N = 7$ кПа	1400—2600 1400—2600	217,2 (1—1,83 θ) 336,1 (1—1,67 θ)
$d = 13$ мкм	95 % (объемн.) N ₂ — 5 % (объемн.) H ₂ Статические ($p_\Sigma =$ $= 110$ кПа) и динамические ($V_r =$ $= 1,7 \cdot 10^{-6}$ м ³ /с, $p_\Sigma = 110$ кПа) условия	> 1620 1800	344 (1—1,86 θ) 331 (1—1,78 θ)

0,1 % О и $\sigma_{изг} = 90$ МПа при 0,2 % О. При азотировании в потоке $\sigma_{изг} = 270 \div 300$ МПа (0,05 – 0,1 % О).

Многими исследованиями показано (см., например, обзор [51]), что в целом на прочность реакционноспеченного Si_3N_4 преобладающее влияние оказывают крупные поры, являющиеся концентраторами напряжений. Например, Si_3N_4 с плотностью 2300 кг/м³ (пористость 28 %), полученный в атмосфере чистого азота и с добавкой 1 % Н, имеет прочность на изгиб соответственно [160, с. 354] 133 и 183 МПа, что связано с различиями структуры материалов (см. рис. 39).

Исследование добавок редкоземельных оксидов на прочность реакционноспеченного Si_3N_4 выполнено в работе [168]. Образцы получены азотированием при 1600 – 1700°C порошка кремния крупностью 5 – 6 мкм, содержащего 2 % (по массе) Fe, сформованного термопластическим литьем.

Матричная фаза $\beta-Si_3N_4$ таких материалов состоит из полиэдрических кристаллов размером 0,5 – 3 мкм и призматических вытянутых кристаллов в порах. Введение добавок редкоземельных оксидов приводит к образованию части (20 – 30 %) кристаллов удлиненной формы, которые растут от поверхности пор. Эти кристаллы существенно больше кристаллов матрицы.

Ниже приведены значения прочности композиций на основе Si_3N_4 [указаны составы, % (по массе) исходных смесей порошков до азотирования] [168]:

Композиция	ρ , кг/м ³	σ_B , МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа
Si	2240	54	—	—
Si – 40SiC	2380	62	200	406
Si – 40SiC – 5Y ₂ O ₃	2520	115	286	600
Si – 5La ₂ O ₃	2520	104	281	586
Si – 5Ce ₂ O ₃	2490	76	235	490
Si – 5Eu ₂ O ₃	2520	85	237	568
Si – 5Gd ₂ O ₃	2510	99	240	602

Из этих данных видно, что введение оксидных добавок повышает прочность Si_3N_4 , что связывается с возможным эффектом армирования в результате образования в матрице Si_3N_4 второй фазы в виде кристаллов удлиненной формы.

Высокие значения прочности ($\sigma_{изг} > 280$ МПа) имеют композиции с добавками SiC и Y₂O₃, а также La₂O₃. Следует обратить также внимание на соотношение показателей прочности на разрыв, изгиб и сжатие. Обычно у хрупких материалов в силу особенности распространения трещин $\sigma_{сж} : \sigma_{изг} : \sigma_B = (10 \div 15) : (2 \div 2,5) : 1$ [46]; у нитридокремниевых композиций различие между $\sigma_{сж}$, $\sigma_{изг}$ и σ_B менее выражено, что, по-видимому, связано с влиянием пористости и наличием второй фазы.

Спеченные при 1700°C в течение 2 ч и $p_N = 1 \div 3$ МПа композиции на основе Si_3N_4 технической чистоты [содержание примесей, % (по массе): Fe 0,15; Ca 0,6; C_{об} 2,6; C_{своб} 0,16; O 3,2] имеют следующие значения прочности [132]:

Исходный состав шихты, % (по массе)	ρ , кг/м ³	$\sigma_{изг}$, МПа
Si_3N_4	2380	158
$Si_3N_4 - SiC$ (1:1) — 2,5 MgO	2660	226
$Si_3N_4 - 3,5$ MgO	2520	174
$SiC - 10Si_3N_4$	2800	365
$Si - 40SiC$	2800	313

Содержание железа в исходном порошке кремния также сказывается на размере пор в реакционноспеченных материалах, очевидно, в связи с расплавлением силицидных фаз при азотировании; повышение концентрации железа от $\sim 0,1$ до $\sim 0,4$ % снижает прочность примерно на 10 % [51].

Так, сравнение двух идентичных по плотности (2700 кг/м³) и фазовому составу ($\alpha-Si_3N_4$ 75 %, $\beta-Si_3N_4$ 25 %) реакционноспеченных материалов показало [160, с. 2132], что прочность образцов, полученных азотированием кремния технической чистоты (0,6 — 0,8 % Fe; 0,25 % Al; 0,24 % Mn, Ni, Cr), в результате образования локальных включений размером 60 — 130 мкм, обогащенных железом, хромом, на 12,5 % ниже прочности образцов Si_3N_4 , изготовленных из кремния высокой чистоты.

Повысить прочность реакционноспеченного нитрида кремния предлагается за счет снижения остаточной пористости, что достигается введением в шихту добавок MgO или Y_2O_3 , активизирующих реакционное спекание, с последующим повышением температуры до 1800 — 1900°C [156]. Остаточная пористость образцов составляла около 2 %, а $\sigma_{изг} = 480 \div 546$ МПа.

Изложенные выше результаты относятся в основном к материалам, полученным реакционным спеканием и обладающим значительной остаточной пористостью. Поры, помимо ослабления сечения, могут быть источниками зарождения трещин, а большие по размеру поры — это, по существу, трещины Гриффитса, которые при приложении нагрузки распространяются в закритическом режиме, т.е. разрушение наступает практически мгновенно. Размер критического дефекта может колебаться от 25 до 400 мкм [51]; такая неопределенность связана с приближенностью расчетов, возможным влиянием схемы напряженного состояния, наличием остаточных напряжений и пр. Фазовые включения в Si_3N_4 , особенно характерные для спеченных и горячепрессованных материалов, могут замедлять или усугублять распространение трещин.

Важную роль в формировании прочностных свойств плотных материалов играют размер и форма зерен и сами по себе межзеренные границы и фазовый состав.

Ниже приведены данные о прочности композиций ($Si_3N_4 + 5$ % MgO) — SiC, полученных горячим прессованием [169]:

Размер включений SiC, мкм	—	5	5	5	9	9	9	32	32	32
SiC, % (объемн.)	0	10	20	30	10	20	30	5	10	30
ρ , кг/м ³	3200	3210	3200	3150	3210	3210	3210	3200	3210	3220
$\sigma_{изг}$, МПа	670	590	605	595	530	490	400	415	400	320
E , ГПа	313	324	336	348	324	336	348	319	325	348

Из этих данных видно, что с повышением содержания SiC и с увеличением размера этих включений прочность падает, хотя модуль упругости даже несколько увеличивается ($E = 4,1 \cdot 10^4$ МПа). Следует также иметь в виду, что значения прочности горячепрессованного Si_3N_4 (обычно с небольшими добавками оксидов типа MgO , Y_2O_3 и т.д. — см. гл. II) могут колебаться в пределах 700 — 1200 МПа. Прочность сиалонов несколько ниже — 400 — 600 МПа.

Сведения о прочности и термопрочности реакционноспеченного нитрида кремния (см. работы [129, 132, 168]) обобщены в обзоре [170]. Отмечена важность соблюдения методических особенностей при проведении механических испытаний, что необходимо для получения достоверных результатов. Обработка поверхности образцов, как и в случае других тугоплавких соединений [46], может повысить прочность при комнатной температуре, однако практически не сказывается на высокотемпературной прочности. Предварительное нагружение при $\sigma \approx 0,8 \sigma_{\text{разр}}$ уменьшает рассеяние показателей прочности, повышая коэффициент однородности по Вейбуллу.

Представляют интерес результаты исследований [171] по изменению прочностных параметров Si_3N_4 в зависимости от кинетики горячего прессования $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. При обсуждении рис. 2 мы отмечали основные

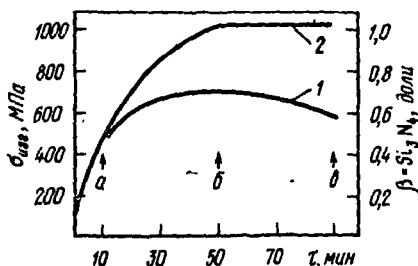


Рис. 45. Кинетика изменения прочности (1) и полиморфного превращения (2) при горячем прессовании $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [171]: а — 10 мин; б — 50 мин; в — 90 мин

черты $\alpha \rightarrow \beta$ -превращения. Как следует из рис. 45, максимальная прочность ($\sigma_{\text{изг}} = 700$ МПа) достигается при полном $\alpha \rightarrow \beta$ -превращении Si_3N_4 . При горячем прессовании порошков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ образующаяся фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ растет в форме удлинённых призм. Прочность возрастает до окончания процесса $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода Si_3N_4 . С увеличением содержания $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ меняется морфология границ зерен. Первоначально равноосная структура Si_3N_4 (рис. 46, а) после непродолжительного времени уплотнения содержит малое количество зерен удлинённой формы (рис. 46, б). Выдержка под давлением после полного перехода $\alpha \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ приводит к росту среднего диаметра призм β -фазы Si_3N_4 с 0,75 до 0,87 мкм (рис. 46, в) и снижению прочности.

Следует отметить, что на прочность горячепрессованных нитридокремниевых композиций оказывает влияние фазовый состав исходных порошков (см. например, работу [117]): чем выше содержание в исходном порошке α -фазы, тем выше прочность, очевидно, в связи с формой растущей β -фазы и составом приграничных зон, где могут кристаллизо-

ваться стекловидные и другие примесные фазы. Так, для $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\% \text{MgO}$ показатели $\sigma_{\text{изг}}$ при различном исходном составе следующие: 376 МПа при $10\alpha + 90\beta$ и 654 МПа при $90\alpha + 10\beta$.

Вязкость разрушения (трещиностойкость). Показатели прочности хрупких материалов в связи с существенным влиянием дефектов недостаточно информативны. Сопротивление материала распространению хрупкой трещины в этом отношении более показательно, и методы механики разрушения получают все большее распространение. Коэффициент интенсивности напряжений при плоской деформации K_{Ic} (вязкость разрушения) характеризует способность материала сопротивляться распространению трещины. Его определяют, например, при испытаниях на изгиб образцов с искусственно нанесенной трещиной и в процессе микродюрметрических исследований по длине трещин около отпечатков индентора.

В табл. 20 даны значения K_{Ic} , полученные на нитридокремниевых материалах различными авторами. Наблюдаемое иногда некоторое отличие

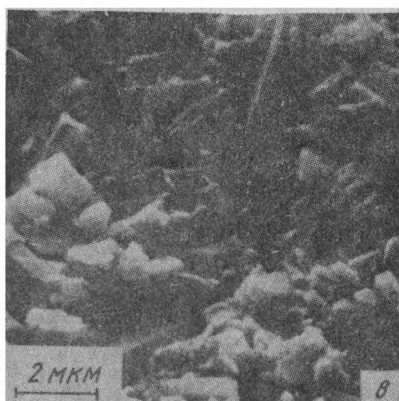
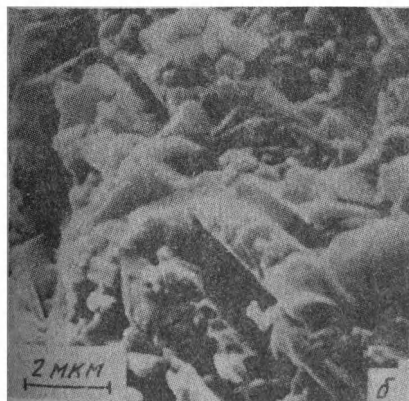
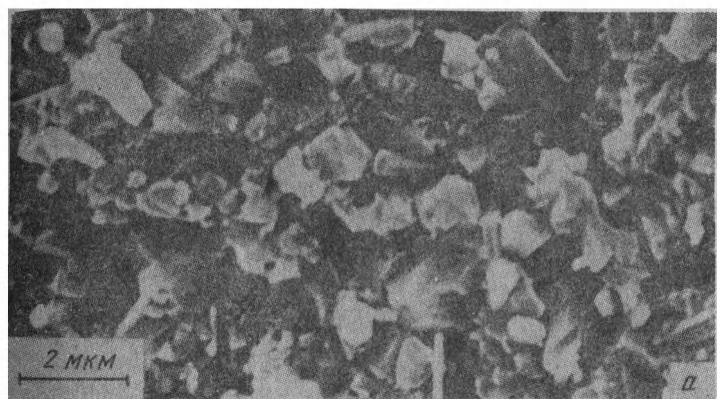


Рис. 46. Изменение морфологии границ зерен при горячем прессовании $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [171]:

а – в – соответствуют позициям а – в на рис. 45

Т а б л и ц а 20. Вязкость разрушения горячепрессованных нитридокремниевых материалов при 20°C (I — испытания при изгибе, II — микровдавливании)

Si ₃ N ₄ с добавками, % (по массе)	K _{IC} , МПа/м ^{1/2}	Метод испытаний	Библиография	Композиция Si ₃ N ₄ — 10% Al ₂ O ₃ с добавками, % (по массе)	K _{IC} , МПа/м ^{1/2}	Метод испытаний	Библиография
NC-132 (исх.)	4,1	I	[172]	10% TiC(NbC)	5,7	I, II	[173]
	3,5	II	[172]	10HfC	8,5	I, II	[173]
5MgO	6,0	II	[169]	10TaC	7,3	I, II	[173]
7BeSiN ₂	3,3	II	[174]	10WC	7,0	I, II	[173]
5 — 30SiC	3—3,5	II	[174]	10TaSi ₂	5,9	I, II	[173]
10Al ₂ O ₃	4,8	I, II	[173]	Si ₃ N ₄ — 40SiC — 2MgO	2,5—3,2	I	[170]

в результатах определения K_{IC} разными методами связано с особенностями распространения трещин при различных способах нагружения. Вязкость разрушения материалов, полученных реакционным спеканием, существенно ниже, чем горячепрессованных, в связи с наличием пор. На рис. 47 показано влияние плотности на K_{IC} нитрида кремния, полученного реакционным спеканием в азоте с 5 % (объемн.) N₂.

Как и прочность, вязкость разрушения горячепрессованных образцов зависит от содержания α -фазы в исходных порошках (рис. 48).

По абсолютной величине значения K_{IC} нитридокремниевых материалов (4 — 6 МПа/м^{1/2}) в основном соответствуют величинам вязкости разрушения других тугоплавких соединений (Al₂O₃, B₄C, SiC); у твердых сплавов типа ВК (WC — Co) сопротивление распространению хрупких трещин несколько выше (10 — 15 МПа/м^{1/2} у сплавов типа ВК6—ВК15 [175]) за счет наличия пластифицирующих прослоек кобальта.

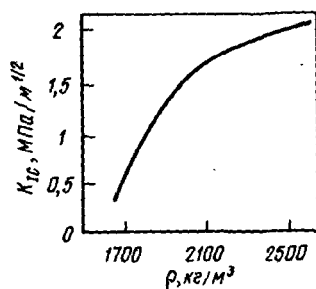


Рис. 47. Зависимость вязкости разрушения от плотности [89]

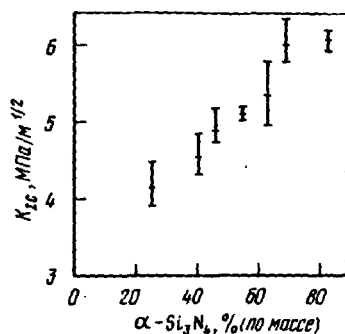


Рис. 48. Зависимость вязкости разрушения горячепрессованного Si₃N₄ + 5% MgO от содержания α -фазы в исходных порошках [169]

В работе [173] обсуждаются возможные причины некоторого повышения K_{Ic} в результате добавок к нитриду кремния карбидов (см. табл. 20). Это повышение связывают с созданием благоприятных остаточных напряжений вокруг карбидных включений, обладающих более высоким температурным коэффициентом линейного расширения ($\alpha_{Si_3N_4} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ и $\alpha_{MeC} \approx 7 \div 8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$). При охлаждении после горячего прессования в нитридокремниевой матрице появляются радиальные растягивающие и тангенциальные сжимающие напряжения. Фронт движения трещины благодаря этому увеличивается, и K_{Ic} повышается. Концентрационное изменение вязкости разрушения, прочности при изгибе и

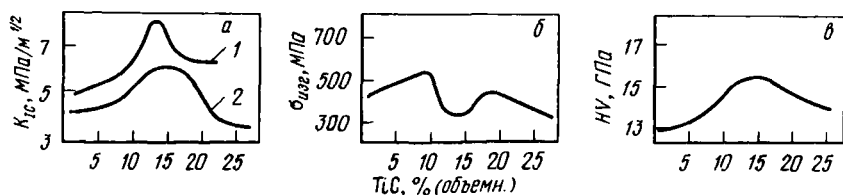


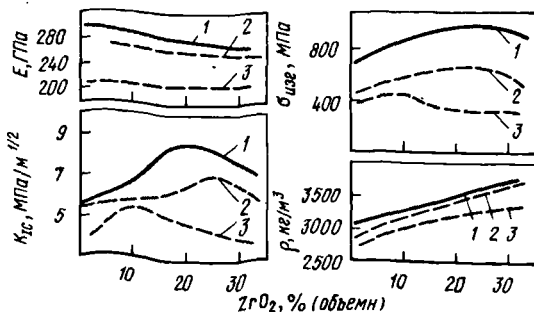
Рис. 49. Зависимость вязкости разрушения (1 — метод микровдавливания; 2 — метод изгиба), прочности при изгибе и твердости по Виккерсу горячепрессованных композиций $Si_3N_4 - 10\% Al_2O_3$ от содержания TiC [173]

твердость в системе $(Si_3N_4 - Al_2O_3) - TiC$ имеет сложный немономотонный характер (рис. 49). Это объясняется не только влиянием остаточных напряжений, но и появлением микротрещин, особенностями разрушения включений и др.

Следует иметь в виду, что отмеченные факторы по-разному сказываются на изменении рассматриваемых свойств в зависимости от технологии получения нитридокремниевых материалов. На рис. 50 сопоставлены концентрационные зависимости модуля Юнга, вязкости разрушения, прочности при изгибе и плотности спеченных и горячепрессованных композиций $Si_3N_4 - ZrO_2$. В обоих случаях фазовый состав материалов одинаков: $\beta-Si_3N_4$, 20 % (объемн.) Si_2N_2O , следы $\alpha-Si_3N_4$, моноклинная и кубическая ZrO_2 в соотношении 4:1.

Рис. 50. Зависимость модуля Юнга и вязкости разрушения (метод изгиба), прочности при изгибе и плотности горячепрессованного и спеченного Si_3N_4 от содержания диоксида циркония [176]:

1 — горячее прессование при $1850^\circ C$, 1 ч, $P = 35$ МПа; 2, 3 — спекание при $1850^\circ C$, 1 ч; 2 — смешивание в атмосфере 2 ч; 3 — то же, 6 ч



Возрастание величин K_{Ic} и $\sigma_{изг}$ при определенных концентрациях ZrO_2 связано с появлением растягивающих напряжений в поверхностных слоях вследствие расширения ZrO_2 , обусловленного фазовым переходом. Отличие в ходе кривых 2 и 3 на рис. 50 связано с неодинаковым количеством примеси Al_2O_3 , натираемой при смешивании (2,5 и 7,5 % Al_2O_3) соответственно.

Термопрочность. Способность материалов и изделий выдерживать без разрушений резкие температурные перепады особенно важна применительно к хрупким тугоплавким соединениям. Термопрочность — это способность тела противостоять термическим напряжениям, возникающим при неравномерном нагреве или охлаждении, а также при стационарных температурных перепадах. Именно термопрочность определяет зачастую работоспособность изделий из хрупких материалов. Термопрочность принято характеризовать рядом критериев [46]: $R_1 = \Delta \bar{T} \sim \sigma(1 - \nu)/\alpha E$, где R_1 — среднеинтегральный разрушающий перепад температур, °C; $R_2 = R_1 \lambda$, где R_2 — критерий, отражающий способность материала выдерживать тепловой поток при стационарных и нестационарных тепловых воздействиях, Вт/м; $R_3 \approx E/\sigma^2(1 - \nu)$, где R_3 — энергетический критерий, определяющий вероятность распространения трещин, мм²/кг. R_1 и R_2 — критерии максимальных напряжений — определяют вероятность зарождения трещин.

Анализ этих выражений показывает, что разрушение изделий, зависящее от зарождения трещин и от их распространения, определяется оптимальной комбинацией физико-механических свойств. Критерии R_1 и R_2 повышаются с ростом прочности и с уменьшением модуля Юнга, но распространение трещин, наоборот, может быть заторможено при снижении прочности и увеличении модуля упругости, причем $R_3 \approx 1/\sigma^2$. Однако материалы с малым температурным коэффициентом линейного расширения и высокой теплопроводностью предпочтительны в любом случае.

По температурному коэффициенту линейного расширения и теплопроводности α - и β -модификаций Si_3N_4 (см. гл. I, разд. 3) термопрочность β -фазы должна быть несколько выше, чем α -фазы. Для нитрида кремния известны данные качественной оценки термопрочности по числу теплосмен, которые выдерживает материал без разрушения. Количественно параметры термопрочности Si_3N_4 оценены по характеру изменения прочности при термическом нагружении. В частности, реакционно-спеченный Si_3N_4 выдерживает более 100 циклов без разрушения по режиму: нагрев до 1200°C — охлаждение до 20°C [178].

Термопрочность можно оценивать также в опытах по определению влияния температуры закалки на остаточную прочность. Максимальная температура закалки, после которой наступает существенное снижение прочности, пропорциональна критерию максимальных напряжений R_1 , а отношение остаточной прочности к исходной пропорционально энергетическому критерию R_3 . Связь отношения остаточной прочности к исходной до закалки с характеристиками эффективной поверхностной энергии разрушения и размером зерна рассмотрена в работе [179].

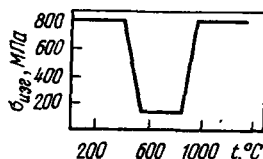
Т а б л и ц а 21. Термопрочность нитридокремниевых материалов (ГП — горячее прессование, РС — реакционное спекание)

Материал	Метод полу- чения	$t_{\text{зак}}$ крит. оС	Библио- графия	Материал	Метод полу- чения	$t_{\text{зак}}$ крит. оС	Библио- графия
Si_3N_4	ГП	1000	[179]	$\beta\text{'-Si}_{4,5}\text{Al}_{1,5}\text{O}_{1,5}\text{N}_{6,5}$	ГП	320	[2]
	ГП	900	[180]	$\text{Y}_{0,41}(\text{Si}_{10,2}\text{Al}_{1,8})$	ГП	480	[180]
	ГП	750	[2]	$(\text{O}_{0,06}\text{N}_{1,4,4})$			
				$\text{Si}_3\text{N}_4 - 40\%$	РС	400—	[170]
				$\text{SiC} - 2\% \text{ MgO}$		550	
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$	РС	460	[179]	SiC	РС	305	[179]
	ГП	225	[181]		ГП	415	[179]

В табл. 21 приведены критические значения температуры закалки ряда нитридо- и карбидокремниевых материалов, после которой значительно снижается прочность. Преимущество нитрида кремния из этих данных очевидно; среди других тугоплавких соединений равных нитриду кремния по термопрочности нет [46].

На рис. 51 показано влияние температуры закалки на прочность композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - 20\%$ (объемн.) ZrO_2 . Возрастание прочности Si_3N_4 с

Рис. 51. Зависимость прочности при 20°C композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 - 20\%$ (объемн.) ZrO_2 [173] от температуры закалки в воду



добавкой ZrO_2 выше 900°C обусловлено возникновением в поверхностных слоях растягивающих напряжений за счет расширения ZrO_2 при фазовом переходе. Среди большой группы сиалонов термопрочность выше у иттриевых сиалонов.

Для повышения термопрочности Si_3N_4 рекомендуется вводить добавки углерода и оксидов, используя, например, состав¹, % (по массе): Si_3N_4 68,5; TiO_2 2,5; CaO 2; BaCO_3 1; SrCO_3 1; графит 2,5.

Композиционный материал Si_3N_4 (10—20) % (объемн.) C получают², смешивая металлический кремний с углеродными частицами или веществом, которое при термическом разложении образует углерод, затем формуют и нагревают в атмосфере $\text{N}_2 - \text{H}_2$ до образования защитного от окисления слоя SiC на углеродных частицах. Окончательную термообработку ведут в азоте.

Введение в нитрид кремния 4—15% (мол.) Al_2O_3 и 4,5—9,5 % (мол.) нитевидных монокристаллов муллита повышает термопрочность [182].

¹ Заявка 54-52110 (Япония), 1979.

² Пат. 52-24045 (Япония), 1977.

Анизотропия прочности. Исследованиями многих авторов (например, [169, 179 — 181, 183]) отмечена характерная тенденция в проявлении анизотропии физико-механических свойств горячепрессованного нитрида кремния. Наблюдаемая анизотропия прочности, поверхностной энергии разрушения, фактора интенсивности критического напряжения связана с формированием в структуре нитрида кремния определенной доли иглоподобных зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ удлиненной формы (кристаллографическая ось c которых ориентирована перпендикулярно направлению горячего прессования), а также с локальной неоднородностью плотности. На анизотропию свойств Si_3N_4 могут влиять соединения, кристаллизующиеся из жидкой фазы при горячем прессовании, которые расположены на межфазных границах и в виде включений.

Согласно работе [169], для Si_3N_4 $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel} = 1,25$, а по данным [183], $\sigma_{\perp} / \sigma_{\parallel} = 1,38$. В последнем случае результаты получены на образцах Si_3N_4 плотностью 3080 кг/м^3 (пористость 3 %), содержащих малое количество активизирующих усадку добавок. У этих образцов $\sigma_{\text{изг}} = 270 \div 370 \text{ МПа}$, что значительно ниже отмеченного ранее среднего уровня прочности горячепрессованного Si_3N_4 ($\sigma_{\text{изг}} \approx 700 \div 1000 \text{ МПа}$). Однако значения $K_{Ic\perp} = 3,5 \text{ МПа/м}^{1/2}$ и $K_{Ic\parallel} = 4,3 \text{ МПа/м}^{1/2}$ близки к таковым для высокопрочных образцов Si_3N_4 .

2. ПРОЧНОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Отсутствие макропластичности и хрупкий характер разрушения нитридокремниевых материалов наблюдается, как отмечалось, в широком интервале температур. Вплоть до температур $1000 - 1200^\circ\text{C}$, как и у многих других тугоплавких соединений [46], не наблюдается существенного падения прочности. Такой характер изменения связан со слабым влиянием температуры на параметры, входящие в известное выражение Гриффитса $\sigma = (2E\gamma/\pi l)^{1/2}$, где γ — эффективная поверхностная энергия; E — модуль продольной упругости; l — критический размер трещины.

Повышение температуры может даже приводить к некоторому росту σ за счет роста γ и уменьшения l в результате процессов релаксации, "затупления" острых трещин и некоторых других явлений. Характер температурной зависимости прочности нитридокремниевых материалов осложняется присутствием пор, различных фазовых составляющих, мелкозернистостью и особенностями фазового состава приграничных зон, где могут появляться жидкие фазы.

Температуру перехода из хрупкого состояния в пластичное (t_x), насколько известно, для нитридокремниевых материалов практически не определяли. В обзоре Тьюмлера [184] отмечено, что, по данным 1970 г., подвижность дислокаций, приводящая к макроскопической пластичности, вряд ли представляется заметной при $< 1800^\circ\text{C}$ для Si_3N_4 и $< 1900^\circ\text{C}$ для SiC . В силу высокой структурной чувствительности интервал фиксируемых для тугоплавких соединений значений t_x может быть очень широк. Так, для газофазных образцов $\beta\text{-SiC}$ и монокристал-

лов α -SiC значения t_x могут составлять 1200 – 2400°C [46]. Поэтому приведенное для Si_3N_4 ориентировочное значение $t_x \approx 1800^\circ\text{C}$ может в зависимости от структуры образцов, вида напряженного состояния, скорости деформации и других факторов колебаться в широких пределах.

Общий уровень прочности реакционносвязанного Si_3N_4 в целом определяется структурным строением (количество и размер пор, морфология зерна) и фазовым составом (соотношение α/β фаз Si_3N_4 , количество несвязанного кремния). Отмеченные факторы можно варьировать в широких пределах в зависимости от условий получения реакционносвязанного нитрида кремния (см. гл. II, разд. 2). Для него следует ожидать неизменности прочности при высоких температурах вплоть до температуры плавления кремния.

Для спеченных горячепрессованных материалов из Si_3N_4 , а также силанов температура, при которой наблюдается активное снижение прочности, главным образом зависит от свойств (температура плавления, вязкость) кристаллизующихся на границах зерен при спекании, горячем прессовании стекловидных силикатных фаз. Их состав может быть разнообразным.

Рис. 52 иллюстрирует характер изменения высокотемпературной прочности ряда нитридокремниевых материалов. Видно, что Si_3N_4 с добавкой 5 % Y_2O_3 более прочен, чем композиция Si_3N_4 – 5 % MgO . В силу большей тугоплавкости фазы $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ для композиций Si_3N_4 – Y_2O_3 в сравнении с MgSiO_3 (Si_3N_4 – MgO) температура актив-

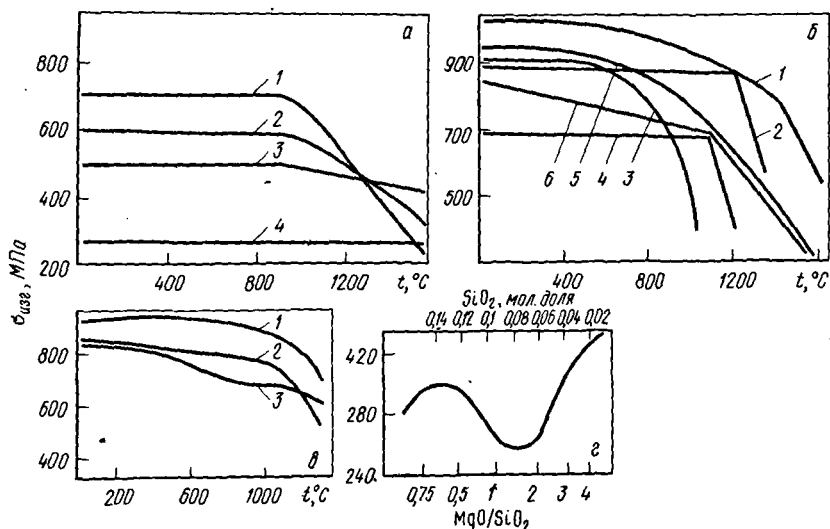


Рис. 52. Зависимость прочности материалов на основе Si_3N_4 от температуры [2, 50, 120, 138, 152, 169, 171, 185, 186]:

а – спеченный Si_3N_4 : 1 – Si_3N_4 – 6 % Y_2O_3 – 1.5 % Al_2O_3 ; 2 – Si_3N_4 – 8 % Y_2O_3 – 1 % MgO ; 3 – Si_3N_4 – 6 % Y_2O_3 ; 4 – Si_3N_4 (реакционное спекание); б – 2 – горячепрессованный Si_3N_4 : 6: 1 – Si_3N_4 – 8 % Y_2O_3 ; 2 – Si_3N_4 – 5 % Y_2O_3 ; 3, 4 – Si_3N_4 – 5 % MgO ; 5, 6 – NC-132; в: 1 – 3 – Si_3N_4 – 5 % Y_2O_3 ; г – композиция Si_3N_4 – MgO – SiO_2 , $t = 1400^\circ\text{C}$

ного снижения прочности повышается примерно на 100°C и более.

Спеченные в азоте при 1750°C в течение 5 ч образцы Si_3N_4 — 6 % Y_2O_3 — 1,5 % Al_2O_3 ; Si_3N_4 — 6 % Y_2O_3 (пористость 1 — 2 %) [120] и Si_3N_4 — 8 % Y_2O_3 — 1 % MgO (пористость 4 — 5 %; спекание при 1800 — 1850°C) [138], имеют довольно высокий уровень прочности ($\sigma_{\text{изг}} = 500 \div 700$ МПа), который сохраняется до 1000 — 1100°C (рис. 52).

Влияние температуры на изменение прочности горячепрессованной композиции Si_3N_4 — 12 % (по массе) CeO_2 — 1 % (по массе) Al_2O_3 близко зависимости прочности спеченных образцов Si_3N_4 — 6 % Y_2O_3 — 1,5 % Al_2O_3 . Отмечается [120], что сложная добавка $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P30}$ снижает высокотемпературную прочность Si_3N_4 .

На рис. 52, в показано влияние условий горячего прессования Si_3N_4 с добавкой Y_2O_3 на температурный ход прочности Si_3N_4 [185]. Образцы после горячего прессования ($t = 1750^\circ\text{C}$; $P = 49$ МПа; $\tau = 1,5$ ч), содержали 5,09 — 5,14 % (по массе) Y_2O_3 и имели размер зерна $< 0,5$ мкм. Из этого рисунка видно, что при всех температурах образцы серии 1 имеют большую прочность. При горячем прессовании Y_2O_3 реагирует с Si_3N_4 с образованием в зависимости от условий опыта кристаллической фазы (образцы серии 1) $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ с высокой температурой плавления ($\geq 1850^\circ\text{C}$), либо стекловидной фазы¹ (образцы серии 2, 3). Это обстоятельство обуславливает различный характер температурной зависимости прочности.

При нормальной температуре прочность системы Si_3N_4 — MgO — SiO_2 практически слабо зависит от состава и равна 750 — 850 МПа [169]. Указанный на рис. 52, г характер кривой прочности при 1400°C (молярная доля Si_3N_4 равна 0,833) сохраняется при изменении содержания Si_3N_4 . Снижение молярной доли Si_3N_4 с 0,95 до 0,76 приводит к уменьшению прочности. При 1400°C для всех серий образцов Si_3N_4 прочность минимальна при отношении $\text{MgO}/\text{SiO}_2 = 2$, что соответствует примерному составу $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Mg}_2\text{SiO}_4$.

Для композиций Si_3N_4 — (2 ÷ 10) % Al_2O_3 $\sigma_{\text{изг}}$ при комнатной температуре и 1200°C соответственно равна 640 — 710 и 310 — 560 МПа. Высокую прочность имеет горячепрессованный материал состава Si_3N_4 — 10 % Y_2O_3 — 2 Al_2O_3 : при 20°C $\sigma_{\text{изг}} = 1200$ МПа, а при 1200°C $\sigma_{\text{изг}} = 580$ МПа.

Получение изделий из Si_3N_4 горячим прессованием при 1700 — 1830°C с уровнем прочности 1300 МПа (20°C) и 970 МПа (1200°C) осуществляют² с использованием 0,05 — 2 % добавок галогенидов (хлорид серы, трихлорсилан и др.) и 0,03 — 5 % Mo, Fe, W.

При высоких температурах для композиций Si_3N_4 — SiC с различным содержанием и размером включений (см. выше) наблюдается характерная картина изменения прочности горячепрессованного Si_3N_4 — резкое ее снижение при температуре выше 1200°C.

¹ Состав не определен, основные компоненты Si_3N_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 .

² Заявка 53-140311 (Япония), 1978.

Повысить прочность при 1400°C в 2 — 3 раза можно¹, вводя в Si_3N_4 до 40 % (объемн.) SiC , 1 — 6 % $\text{MgO}(\text{Y}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2)$. Количество кальция должно быть менее 0,02 %.

Прочность горячепрессованного Si_3N_4 с добавкой CeO_2 (вторая фаза — цериевый апатит) при 1400°C выше, чем промышленных марок Si_3N_4 , например, NC-132 ($\sigma_{\text{изг}} = 250 \div 350$ МПа при 1400°C — рис. 52);

Содержание CeO_2 , % (по массе)	10	15	20
$\sigma_{\text{изг}}$, МПа, при t , °C:			
25	617	620	685
1400	374	—	547
1000 после окисления 100 ч	630	680	594

После окисления по указанному выше режиму прочность композиций Si_3N_4 — (10 ÷ 15) % CeO_2 несколько возрастает, а состава Si_3N_4 — 20 % CeO_2 снижается примерно на 13 %.

Согласно исследованиям [187], примеси CaO , Na_2O , K_2O , MgO в горячепрессованном Si_3N_4 преимущественно расположены на границах зерен, входя в состав стекловидных фаз. При комнатной температуре примеси [до 0,4 % (по массе)] Fe_2O_3 , CaO , Al_2O_3 , Li_2O , Na_2O практически не влияют на прочность Si_3N_4 полученного горячим прессованием исходных порошков α - и β - Si_3N_4 с добавкой 5 % MgO . При высоких температурах влияние рассматриваемых примесей на прочность Si_3N_4 более сложно. Добавки Al_2O_3 , Fe_2O_3 не влияют на высокотемпературную прочность Si_3N_4 ; добавки Li_2O , K_2O , Na_2O снижают прочность Si_3N_4 , хотя этот эффект ослабляется вследствие испарения части вводимых добавок при горячем прессовании. Добавка CaO , остающаяся полностью в горячепрессованных образцах, активно понижает прочность Si_3N_4 . Так, при содержании 0,2 % (по массе) CaO прочность при изгибе Si_3N_4 при 1400°C падает с 481 до 240 МПа.

Для увеличения высокотемпературной прочности горячепрессованного Si_3N_4 необходимо снижать примеси кальция, натрия и др. для повышения тугоплавкости стекловидной фазы (например, MgSiO_3), либо проводить уплотнение с более тугоплавкой жидкой фазой [2].

Например, во избежание образования межзеренной стекловидной фазы и тем самым сохранения высокой прочности при 1350°C предложено² в Si_3N_4 вводить Mg_2Si из расчета 0,3 — 1,9 % Mg .

Зависимость прочности нитридокремниевых материалов от температуры может изменяться в результате коррозионного воздействия. Так, выдержка при 1000°C в течение 2,5 ч в расплавах NaCl и $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ приводит не только к общему снижению уровня прочности, но и к появлению немонотонной температурной зависимости прочности Si_3N_4 (I — исходное состояние Si_3N_4 ; II — после взаимодействия с NaCl ; III — то же, с $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4$ [188]):

¹ Пат. 4187116 (США), 1980.

² Пат. 4124402 (США), 1978.

$t, ^\circ\text{C}$	20	800	1000	1200
$\sigma_{\text{изг}}, \text{МПа}$:				
I	820	610	510	520
II	540	410	345	375
III	305	130	150	235

В работе [188] сообщается также об изменении в результате коррозии вязкости разрушения и упругих характеристик у горячепрессованных и реакционноспеченных образцов.

Сиалоны представляют собой довольно широкий класс материалов на основе нитрида кремния. Однако имеющаяся о них в настоящее время информация незначительна. Поэтому в плане общего обсуждения высокотемпературной прочности нитридокремниевых материалов отметим следующее. С получением однофазных сиалонов появится возможность повысить верхний предел температур сохранения достаточного уровня прочности Si_3N_4 . В частности, однофазные β' -сиалоны ($z \cong 1$) имеют $K_{Ic} = 3 \div 5 \text{ МПа/м}^{1/2}$ (20 – 1000 $^\circ\text{C}$) [189]. Кратковременная прочность однофазного материала $\text{Si}_{2,9}\text{Be}_{0,1}\text{O}_{0,2}\text{N}_{3,8}$ меньше, чем горячепрессованного Si_3N_4 марки NC-132, но при 1400 $^\circ\text{C}$ он сохраняет 88 % первоначальной прочности, в то время как NC-132 только 35 % [152].

Полученный горячим прессованием смесей порошков Si_3N_4 , AlN , Y_2O_3 при 1750 $^\circ\text{C}$ и давлении 20 МПа α -сиалон состава $\text{Y}_{0,41}(\text{Si}_{10,2}\text{Al}_{1,8})\text{X}$ ($\text{O}_{0,06}\text{N}_{15,4}$) теоретической плотности 3250 кг/м³ имеет $\sigma_{\text{изг}} = 550 \div 650 \text{ МПа}$ при 20 – 1000 $^\circ\text{C}$ и 400 МПа при 1300 $^\circ\text{C}$. У спеченных образцов (пористость 2,2 %) значения прочности ниже: 450 МПа до 1000 $^\circ\text{C}$ и 200 МПа при 1300 $^\circ\text{C}$ [180].

При наличии в сиалонах второй фазы (X-фаза и др.), как и у горячепрессованного Si_3N_4 , происходит возрастание вязкости разрушения выше 1200 $^\circ\text{C}$ (снижение прочности); предполагают [188], что это связано с началом медленного роста трещин, обусловленного механизмом проскальзывания по границам зерен и декогезией границ в поле напряжений перед первичной трещиной.

Температурная зависимость прочности спеченного сиалона подобна таковой для Si_3N_4 . Прочность горячепрессованного сиалона меньше, чем прочность Si_3N_4 (см. рис. 52); характерно также заметное снижение прочности при температуре выше 1200 $^\circ\text{C}$, однако темп уменьшения прочности не столь резко выражен, как у горячепрессованного Si_3N_4 .

Детально механизм разрушения горячепрессованного Si_3N_4 марок HS-130, NC-132 с предварительно созданными дефектами алмазным индентором при различных нагрузках исследован до 1400 $^\circ\text{C}$ [173]. Установлено, что критическое напряжение роста трещин при комнатной температуре от глубины дефекта меняется в соответствии с моделью Гриффитса (рис. 53). Экстраполяция данных рис. 53 в область значений прочности горячепрессованных образцов без искусственно созданных дефектов показывает, что хрупкое разрушение этих материалов обусловлено наличием дефектов размером 12 – 24 мкм. Энергия разрушения, равная 22 Дж/м², близка к определенной в других исследованиях ($\gamma \approx 23 \div 25 \text{ Дж/м}^2$) и постоянна до 1100 $^\circ\text{C}$. В этой области температур, когда

$\sigma_{\text{разр}} = \text{const}$, механизм разрушения интер- и транскристаллитный. При температуре выше 1200°C заметным становится вклад пластической деформации вследствие размягчения стекловидных фаз на межфазных границах. В области $1100 - 1400^{\circ}\text{C}$ начинается активный рост субкритической трещины и разрушение носит интеркристаллитный характер.

Исследования температурных зависимостей скорости распространения трещины от K_{Ic} выявили большой разброс данных по $v \approx f(K_{Ic})$ [172]. Подобные оценки в исследованиях различных авторов заметно расходятся; кроме того, скорость распространения трещины в ряде случаев не увеличивается монотонно с ростом вязкости разрушения. Поэтому данные по кинетике медленного роста трещин могут быть использованы лишь для ориентировочного прогноза длительности ресурса работоспособности нитридокремниевых материалов.

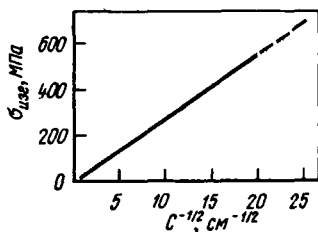


Рис. 53. Взаимосвязь разрушающего напряжения с размером дефекта C горячепрессованного Si_3N_4 [172]

У реакционноспеченного Si_3N_4 марки NC-350 ($\rho = 2520 \text{ кг/м}^3$) вязкость разрушения постоянна от 20 до 1200°C и равна $K_{Ic} = 1,87 \text{ МПа/м}^{1/2}$; при 1400 и 1500°C K_{Ic} снижается примерно на 20% [189].

У горячепрессованного Si_3N_4 вязкость разрушения, наоборот, существенно растет при температуре более $1100 - 1200^{\circ}\text{C}$. Например, у Si_3N_4 марки NC-132 вязкость разрушения возрастает с $4 \text{ МПа/м}^{1/2}$ при 1200°C до $10 \text{ МПа/м}^{1/2}$ при 1400°C [178].

Рассмотренные характерные примеры прочностных параметров нитрида кремния и материалов на его основе наглядно показывают особенности и специфические отличия в поведении материалов при деформации в зависимости от методов получения, структурного строения, наличия добавок.

В целом прочность спеченных материалов из Si_3N_4 колеблется в широких пределах ($\sigma_{\text{изг}} \approx 100 \div 500 \text{ МПа}$) и ниже по сравнению с горячепрессованными материалами ($\sigma_{\text{изг}} \approx 500 \div 1200 \text{ МПа}$). Интересно, что для повышения прочности спеченного Si_3N_4 необходимо не только снижать пористость, но и стремиться к достижению максимального содержания α -фазы Si_3N_4 [190]. Принципиально отличен температурный ход прочности этих материалов. Для спеченного Si_3N_4 характерен монотонный спад прочности, а для горячепрессованного Si_3N_4 — резкое уменьшение прочности при высоких температурах.

Сведения о прочности монокристаллов Si_3N_4 и материалах, полученных осаждением из газовой фазы, насколько известно, в литературе отсутствуют.

В практике использования материалов в конструкциях, подвергающихся воздействию статических и циклических нагрузок, при оценке ресурса работоспособности важны вопросы длительной прочности, усталости. Применительно к нитриду кремния в настоящее время подобные

исследования выполнены для ограниченного круга композиций на основе Si_3N_4 .

Испытания на длительную прочность при изгибе горячепрессованных образцов $\text{Si}_3\text{N}_4 - 13\% \text{Y}_2\text{O}_3$ (NC-136) показали [191], что при давлении 276 МПа при 1000°C образцы не разрушаются в течение 1 ч. В то же время образцы, подвергнутые дополнительной термообработке (980°C, 6 ч; 980 — 1400°C, 140 ч), выдерживают эту нагрузку более 300 ч, а также ступенчатое нагружение с выдержкой 24 ч давлением 413; 483 и 552 МПа. При 1000°C прочность на изгиб термообработанных образцов $\text{Si}_3\text{N}_4 - 13\% \text{Y}_2\text{O}_3$ равна 731 — 810 МПа. Такие образцы не разрушаются под нагрузкой 276 МПа при циклическом ($\Delta t = 50^\circ\text{C}$) изменении температуры от 950 до 1400°C с выдержкой при фиксированной температуре 12 ч ($t = 1400^\circ\text{C}$, $\tau = 72$ ч). При 1400°C образцы имели $\sigma_{\text{изг}} = 560 \div 655$ МПа.

Сравнительные испытания на длительную прочность горячепрессованных образцов Si_3N_4 марок NC-132, NC-136 и реакционноспеченного Si_3N_4 ($\rho = 2560 \text{ кг/м}^3$) по циклическому режиму: нагревание при различных изгибающих усилиях от 1000 до 1400°C ($\Delta t = 100^\circ\text{C}$) с выдержкой 24 ч ($t = 1400^\circ\text{C}$, $\tau = 60$ ч) показали следующее [192]. Образцы NC-132 при нагрузке 486 МПа разрушились при 1100°C после 10 ч; при нагрузке 324 МПа разрушение наступило при подъеме температуры до 1300°C. Полный цикл испытаний прошли образцы, когда действующее напряжение не превышало 35,1 МПа. У реакционноспеченных и образцов NC-136 в отличие от NC-132 нагрузки, не приводящие к разрушению, существенно ниже; для этих образцов наблюдается и больший разброс данных. Так, образцы NC-136 при напряжениях 345 — 69 МПа разрушались при 1000°C в течение 0 — 20 ч. Серия реакционноспеченных образцов Si_3N_4 разрушилась при напряжении 276 — 172 МПа при 1000°C, а часть образцов — в области 1300 — 1400°C ($\sigma_{\text{изг}} \approx 172$ МПа).

Длительная прочность (1400°C, $\tau = 10$ ч) образцов $\text{Si}_{2,9}\text{Be}_{0,1}\text{O}_{0,2}\text{N}_{3,8}$ составляет 240 МПа, а Si_3N_4 (NC-132) в этих условиях имеет нулевую прочность при 1400°C после ~ 140 ч [152].

Авторы работы [193] продолжительность службы образцов без разрушения при определенных нагрузках предлагают оценивать по выражению

$$\ln \tau_p \cong \ln B_0 + [(N-2)/m] \ln \ln [1/(1-F)] - N \ln \sigma_p,$$

где $\ln B_0 = [\ln B + (N-2) \ln \sigma_0]$.

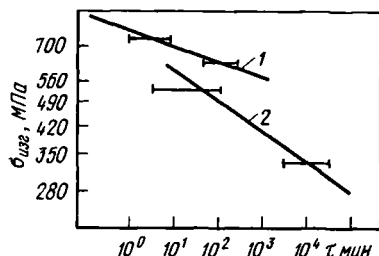
Это соотношение получено в предположении степенного закона $v \approx B \cdot K^n$ между скоростью распространения трещины и вязкостью разрушения и с учетом статистического характера распределения прочности хрупких материалов $\ln \ln [1/(1-F)] = m \ln [\sigma_i/\sigma_0]$ (F — интегральная вероятность разрушения; σ_i — прочность; m и σ_0 — постоянные).

В работе [194] опытные данные по длительной прочности проанализированы для степенной и экспоненциальной связи v с K_{Ic} . Для первого случая время до разрушения определяется соотношением $\tau_p \approx K(N+1)\sigma_p^{-N}$.

На рис. 54 приведены результаты длительной прочности при изгибе Si_3N_4 марки NC-132 при 1200°C . При 20°C NC-132 имел $\sigma_{\text{изг}} = 874 \text{ МПа}$ и $K_{1c} = 4,9 \text{ МПа/м}^{1/2}$. Следует отметить, что при 20°C

Рис. 54. Длительная прочность Si_3N_4 марки NC-132 при 1200°C [194]:

1 — постоянная скорость деформации; 2 — постоянная скорость нагружения



рассеяние параметров прочности уменьшается после предварительного нагружения образцов NC-132 при $\sigma_{\text{изг}} = 650 \text{ МПа}$. При 1200°C предварительные испытания не оказывают влияния на начальные параметры статистического распределения прочности [195].

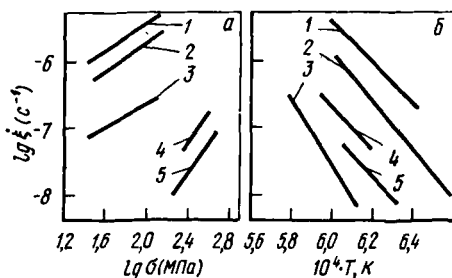
Ползучесть. Сопротивление ползучести или крипоустойчивость характеризует уровень возможной остаточной пластической деформации материала под воздействием постоянных или изменяющихся во времени напряжений при высоких температурах. Связь скорости ползучести $\dot{\epsilon}$ как структурно-чувствительного параметра с температурой, напряжением, характеристиками структуры в общем виде обычно записывают в виде [46]: $\dot{\epsilon} = \sigma^n (A/L)^m \tau^b \exp(-Q/RT)$, где L — величина зерна; Q — энергия активации ползучести; n, m, b и A — постоянные, определяемые свойствами материала и условиями испытаний.

Ползучесть нитридокремниевых материалов в целом зависит от соотношения α/β -фаз, плотности, количества, размера и характера распределения пор (определяемых условиями получения Si_3N_4), содержания примесей, условий испытаний.

В целом среди широкого круга нитридокремниевых материалов, получаемых различными методами, большую скорость ползучести имеют мелкозернистые горячепрессованные композиции NC-132 и $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$ (рис. 55). Скорость ползучести минимальна у силанов типа сибеон и $\beta'\text{-Si}_3\text{N}_4$ и сравнима с величиной ползучести карбида кремния.

Рис. 55. Зависимость ползучести нитридокремниевых материалов от напряжения (а) и температуры (б) [152, 196]:

а, б: 1, 2 — NC-132; 3 — сибеон; 4 — $\text{Si}_3\text{N}_4 - 2\% \text{ MgO}$; 5 — Si_3N_4 ; 1 — 4 — горячее прессование; 5 — реакционное спекание; 1 — 3 — изгиб, 4, 5 — сжатие; а: 1 — 1400°C ; 2 — 1370°C ; 3 — 1450°C ; 4, 5 — 1350°C ; б: 1 — 3 — $\sigma = 160 \text{ МПа}$; 4, 5 — $\sigma = 238 \text{ МПа}$



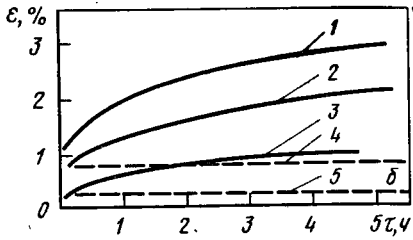
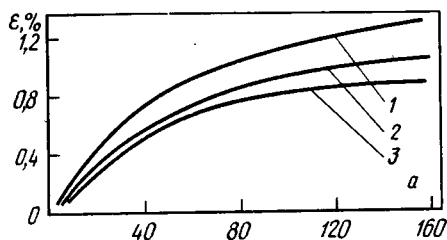


Рис. 56. Зависимость ползучести Si_3N_4 от плотности и среды [197, 198]:

а, б — реакционноспеченный Si_3N_4 ; в — горячепрессованный Si_3N_4 ; б, в: сплошные линии — воздух; пунктир — вакуум; а: $t = 1350^\circ\text{C}$; $\sigma = 87,5 \text{ МПа}$; 1 — $\rho = 2630$; 2 — 2690; 3 — 2350 кг/м^3 ; б: $t = 1300^\circ\text{C}$; 1 — $\sigma = 61,2$; 2 — 40; 3 — 20,6; 4 — 70; 5 — 34,5 МПа ; в: $t = 1300^\circ\text{C}$; 1 — $\sigma = 61,2$; 2 — 40; 3, 4 — 20 МПа

На рис. 56, а показан характер деформации реакционноспеченного Si_3N_4 ; образцы 1, 2 содержали 75 % $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, серии 3 — 65 % $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и имели плотность соответственно 2630, 2690 и 2350 кг/м^3 . В интервале 1300 — 1450°C и $\sigma = 70 \div 140 \text{ МПа}$ скорость ползучести этих образцов следует степенному закону $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$. Энергия активации $Q = 564 \text{ кДж/моль}$ при $n = 1,35 \div 1,45$. При 1350°C значения $\dot{\epsilon}$ составляют 9,44 · 10⁻⁷ с⁻¹ (кривая 1); 3,68 · 10⁻⁷ с⁻¹ (кривая 2) и 7,2 · 10⁻⁷ с⁻¹ (кривая 3).

В процессе ползучести на стыках трех зерен развиваются поры размером 0,5 — 1 мкм. Предполагают, что деформация при ползучести контролируется скольжением по границам зерен [136, 197]. Скорость проскальзывания вдоль границ зерен определяется вязкостью примесных фаз. Например, в образцах, кинетика ползучести которых показана на рис. 56, а, на границах зерен присутствует жидкая силикатная фаза (данные спектрального анализа) состава $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Как и у других тугоплавких соединений (карбидов, нитридов и др., см. работу [46]), с увеличением пористости ползучесть Si_3N_4 возрастает. С ростом содержания в нитриде кремния фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ крипоустойчивость снижается, что связывают [197] с наличием в структуре $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ дислокаций, которые в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ обнаруживаются сравнительно редко. Кроме того, диффузионная подвижность азота выше в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (см. рис. 8), что также, видимо, сказывается на кинетике деформации, контролируемой диффузионным массопереносом.

Влияние среды на ползучесть реакционноспеченного и горячепрессованного Si_3N_4 сопоставлено [198] при испытаниях на воздухе и в вакууме (см. рис. 56, б, в). Для предотвращения разложения Si_3N_4 перед испытанием в вакууме образцы кратковременно окисляли при 1400°C, создавая на поверхности тонкую защитную пленку оксида кремния. Отличия в ползучести при различных температурах, нагрузках

на воздухе и в вакууме для реакционноспеченного Si_3N_4 весьма ощутимы. Если на воздухе скорость ползучести сравнительно велика, то в вакууме отмечается почти полное отсутствие деформации.

Например, при 1300°C (рис. 56, б) после 5 ч деформация в вакууме реакционноспеченных образцов ($\dot{\epsilon} = 2,77 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$) примерно в 30 раз меньше, чем на воздухе. У горячепрессованных образцов Si_3N_4 ползучесть на воздухе и в вакууме примерно одинакова (рис. 56, в). Ускорение ползучести реакционноспеченного Si_3N_4 на воздухе обусловлено образованием стекловидной фазы, изменением фазового состава при окислении.

Увеличение количества добавок оксида магния в Si_3N_4 приводит к росту абсолютных величин деформации; аналогичный эффект наблюдается при ползучести Si_3N_4 с различным содержанием оксида кальция [78, 187, 196].

Исследования ползучести образцов Si_3N_4 марки NC-132 на воздухе при изгибе не выявили стадии установившейся ползучести [158]. Для испытаний при $t = 1177 \div 1260^\circ\text{C}$ и $\sigma = 68,6 \div 103,3 \text{ МПа}$ установлен степенной закон деформации, в котором постоянные a и b являются функциями температуры и напряжения. В указанных диапазонах t и σ $a = (2,6 \div 7,9) \cdot 10^{-3}$; $b = 0,27 \div 0,5$. При деформации $0,75 - 0,9\%$ $\dot{\epsilon} \sim \sigma^{4,1}$ и $Q = 848 \text{ кДж/моль}$.

Представляют интерес данные [196] по ползучести нитрида кремния с включениями SiC. Ползучесть карбида кремния, как отмечено выше, на 2 — 3 порядка ниже ползучести нитрида кремния. Добавки до 40 % (объемн.) SiC размером 2 мкм не меняют скорость ползучести Si_3N_4 . В целом скорость ползучести Si_3N_4 с добавками SiC пропорциональна произведению объемной доли на размер включений SiC, т.е. $\dot{\epsilon} \sim LV$.

Изучение структуры образцов Si_3N_4 показало, что ползучесть горячепрессованного Si_3N_4 с добавкой MgO определяется деформацией вязкой фазы, а матрица представляет собой совокупность упругих недеформируемых зерен. Результаты опытов по вязкоупругому последствию при уменьшении напряжения после деформации ползучести при высоких температурах выявили [199], что обратимая деформация равна 5 — 10 % предшествующей деформации ползучести. Ползучесть горячепрессованного Si_3N_4 с добавками Sc_2O_3 [получен при $1600 - 1800^\circ\text{C}$ и $P = 29 \text{ МПа}$, с использованием смеси, % (мол.): Si_3N_4 74; SiO_2 18; Sc_2O_3 8; фазовый состав: α - и β - Si_3N_4 , $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$] на один-два порядка ниже по сравнению с композицией $\text{Si}_3\text{N}_4 - 5\% \text{ MgO}$ [200].

На ползучесть реакционноспеченного Si_3N_4 существенное влияние оказывают примеси CaO, SrO, MgAl_2O_4 (вводят импрегнацией растворов азотнокислых солей с последующим обжигом при 750°C). Оксиды кальция и стронция в количестве 0,3 % (по массе) увеличивают скорость ползучести Si_3N_4 соответственно в 7 — 10 и 25 — 30 раз. Влияние 0,06 % (по массе) MgAl_2O_4 на ползучесть Si_3N_4 аналогично влиянию $\sim 0,3\%$ (по массе) CaO [196].

Реакционное спекание в атмосфере азота с добавкой 1 % (по массе) H_2 повышает крипоустойчивость Si_3N_4 в 4 раза [151]; не наблюдается

перераспределения примесей кальция, алюминия и др. после испытаний на ползучесть. Примеси кальция, алюминия в образцах, полученных азотированием в чистом азоте, при ползучести мигрируют к границам зерен, размягчая их и повышая скорость ползучести.

Ползучесть сиалонов, как и нитрида кремния, чувствительна к составу и условиям испытаний. Ползучесть сиалона типа сибенон примерно на два порядка ниже по сравнению с нитридом кремния марки NC-132 [152].

3. СОВМЕСТИМОСТЬ И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ

Совместимость. Авторами работы [162] исследована кинетика твердофазных реакций α - и β - Si_3N_4 с углеродом при 1320 — 1760°C в атмосфере азота под давлением 0,1 МПа в течение ≤ 120 ч. Использовали смеси порошков крупностью 5 — 10 мкм в молярном отношении $\text{C}/\text{Si}_3\text{N}_4 = 3$. При температурах выше 1490°C SiC образуется в основном в β -форме. Кинетика реакций обеих фаз Si_3N_4 с углеродом описывается уравнением $K = D/r^2 = [1 - (1 - X)^{1/3}]^2 / \tau$, где K — константа скорости; X — глубина реакции; r — радиус частиц реагентов. Энергия активации образования SiC в системе α - Si_3N_4 — C составила 860 кДж/моль, а в системе β - Si_3N_4 — C 670 кДж/моль. Скорость реакции в первом случае в 2 (1800°C) и 5 раз (1500°C) меньше, чем во втором. Кинетика изученных реакций контролируется диффузией углерода через слой образующегося SiC.

Исследование твердофазного взаимодействия в порошковых смесях Si_3N_4 — Ti с целью создания перспективных жаростойких покрытий выполнено в области 800 — 2200°C [201]. Продуктами реакции в среде гетера являются частицы нитрида титана (1 — 5 мкм) в силицидной матрице. Взаимодействие до 1300°C протекает в твердой фазе. При повышении температуры появление силицидной фазы [эвтектика Ti — Ti_5Si_3 , $t_{\text{пл}} \approx 1330^\circ\text{C}$; TiSi_2 ($t_{\text{пл}} = 1510^\circ\text{C}$); Ti_2Si_3 ($t_{\text{пл}} = 2150^\circ\text{C}$)] заметно интенсифицирует взаимодействие в системе Si_3N_4 — Ti. Характерно, что не наблюдается эффекта плавления титана (1668°C) и нитрида кремния (1900°C). Это указывает на то, что к данному моменту, по-видимому, все исходные компоненты вступили в реакцию.

Состав продуктов реакции зависит от состава исходной смеси (табл. 22).

Подробно исследовано твердофазное взаимодействие Si_3N_4 при 800 — 1100°C со сплавами на основе железа, никеля, молибдена [202]. При выдержках до 5000 ч реакция взаимодействия начинается в области 825 — 900°C и связана с реакцией

Т а б л и ц а 22. Продукты взаимодействия титана с Si_3N_4 при 2200°C [201]

Исходный состав, % (по массе)	Фазовый состав	H_{μ} , ГПа		Структура
		силицид	нитрид	
65,2 Ti + 34,8 Si ₃ N ₄	TiN, TiSi ₂	10,75, 13,75	17,2	Включения нитрида округлой формы в матрице силицида
70,5 Ti + 29,5 Si ₃ N ₄	TiN, TiSi	13	24	Включения нитрида угловатой формы с порами в матрице силицида
75,4 Ti + 24,6 Si ₃ N ₄	TiN, Ti ₅ Si ₃	9,5, 12	17,6	Включения нитрида округлой и угловатой формы в матрице силицида

хрома (железа, никеля) с Si_3N_4 с образованием соответствующих силицидов. Продуктами разложения преимущественно являются кремний и азот.

При отжиге порошковых смесей $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiO}_2$ в атмосфере азота при 1100 — 1600°C в течение 1 ч рентгеноструктурным анализом установлено [203] образование нитрида титана и диоксида кремния (кristобалит), а также наличие низших оксидов титана (Ti_2O_3 , Ti_4O_7 , Ti_3O_5), являющихся, по-видимому, промежуточными продуктами реакции взаимодействия нитрида кремния с диоксидом титана. В исследуемых образцах не обнаружены силицидные фазы титана и оксинитрида кремния.

Взаимодействие с жидкими средами. Смачивание. Выше отмечено хорошая стойкость нитрида кремния против воздействия многих кислот, расплавленных солей, металлов [3, 32]. В частности, порошок Si_3N_4 в течение 500 ч не взаимодействует с минеральными кислотами (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4), щелочами (NaOH , KOH) различных концентраций. В контакте с расплавленными солями и щелочами Si_3N_4 разлагается при взаимодействии (500°C) с NaOH , PbCrO_4 , PbO . В контакте с $\text{NaF} + \text{ZrF}_4$ нитрид кремния разлагается через 4 ч при 1100°C, а при 900°C не взаимодействует в течение 144 ч. Химическая стойкость $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в агрессивных жидких средах (кислоты, щелочи и др.) тоже достаточно хорошо изучена, хотя отдельные результаты, в силу различия фазового состава, структуры исследуемых материалов, противоречивы. Так, по данным работы [204], оксинитрид кремния в контакте с кислотами, гидрооксидами щелочных металлов менее устойчив по сравнению с нитридом кремния. Si_3N_4 не взаимодействует с такими расплавленными металлами, как цинк, алюминий, олово; слабое взаимодействие установлено с магнием, чугуном, криолитом.

Исследования кинетики взаимодействия композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{C}$ с жидкими металлами (медь, кремний, никель) показали, что наиболее устойчивы материалы, содержащие до 50 % SiC [205].

Ниже приведены данные по смачиванию Si_3N_4 рядом металлов [32]:

Металл	$t, ^\circ\text{C}$	Среда	θ , град
Cu	1100	Вакуум	60
Cd	1450	"	129
Si	$t_{\text{пл}}$	"	134
Sn	250	"	135
Sn	450	"	126
Pb	450	"	105
Bi	370	Аргон	130
Mn	$\sim t_{\text{пл}}$	"	74
Fe	$\sim t_{\text{пл}}$	"	90
Co	$\sim t_{\text{пл}}$	"	90
Ni	$\sim t_{\text{пл}}$	"	90
Ni	1550	Вакуум	120

Горячепрессованный Si_3N_4 хорошо смачивается кремнием, его сплавами, при этом краевой угол смачивания θ существенно зависит от температуры [206]:

Состав сплава, % (ет.):

Si	100	99	90	99	90	90
остальные элементы	—	1Fe	10Fe	1Cu	10Cu	1B
θ , град, при $t, ^\circ\text{C}$:						
1426	43	35	38	45	40	48
1482	10	25	32	23	33	8

Взаимодействие с газовыми средами. Изучению характера окисления нитрида кремния посвящены многие исследования. Они представляют большой практический интерес. Как отмечено ранее, при взаимодействии Si_3N_4 с кислородом различают "пассивное" окисление, когда образующийся при высоком кислородном потенциале

на поверхности Si_3N_4 слой SiO_2 замедляет дальнейшее окисление, и "активное" окисление при низком кислородном потенциале.

Заметное окисление Si_3N_4 начинается при температуре выше 900°C . Кремнезем образуется в аморфной или кристаллической форме. Расчеты по теории Вагнера показывают, что "активное" окисление возможно при 1300°C и $p_{\text{O}_2} < 10^2$ Па.

При окислении реакционноспеченного Si_3N_4 , имеющего обычно остаточную пористость 15 — 30 %, слой SiO_2 образуется не только на внешней поверхности, но и на поверхности пор, т.е. вся свободная поверхность нитрида кремния оказывается покрытой защитным слоем SiO_2 . Когда защитный слой SiO_2 становится сплошным, процесс окисления резко замедляется ($1200 - 1400^\circ\text{C}$). В дальнейшем кинетика окисления лимитируется скоростью диффузии кислорода через слой SiO_2 . Длительное окисление приводит к уменьшению фазы Si_3N_4 и возрастанию в образце количества SiO_2 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Характерно, что при окислении Si_3N_4 не происходит образования $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, если он отсутствовал в исходных образцах.

Окисление горячепрессованного Si_3N_4 также связано с образованием на поверхности образца слоя SiO_2 . С увеличением продолжительности окисления в аморфном слое SiO_2 появляются кристаллы кристобалита. Примеси (MgO , CaO и др.), имеющиеся в образцах, при температуре выше 1000°C начинают взаимодействовать с Si_3N_4 с образованием игольчатых кристаллов простых и смешанных силикатов. В зависимости от парциального давления кислорода окисление может протекать совместно по реакциям:

пассивное окисление $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2 = 3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2$; $\text{Si}_3\text{N}_4 + x\text{O}_2 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{NO}_y$;

активное окисление $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{SiO}_2 = 6\text{SiO}(\text{r}) + 2\text{N}_2$; $2\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2 = 6\text{SiO}(\text{r}) + 4\text{N}_2$.

Первые две реакции сопровождаются увеличением массы образцов. Улучшение газофазной SiO дает противоположный эффект. При выходе газообразных продуктов реакции на поверхность образца возможно образование пор, что снижает защитные свойства поверхностной пленки SiO_2 .

При окислении реакционноспеченного Si_3N_4 при ползучести ($\sigma = 20,6 \pm 41$ МПа, $\tau = 30 \pm 50$ ч) происходит заметное перераспределение фаз (табл. 23). При 1300°C максимальное содержание $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ обнаружено в области действия растягивающих напряжений. Диоксид кремния образуется в аморфной и кристаллической формах. Образцы, не подвергнувшиеся деформации, после окисления содержали меньше SiO_2 . В образцах, не содержавших $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ до окисления, после окисления его также не обнаружено.

При окислении горячепрессованных нитридокремниевых материалов наблюдается перераспределение примесей. Так, например, примеси магния, кальция мигрируют к поверхности образца, образуя высшие силикаты и (или) жидкую фазу в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ($t_{\text{пл}} \lesssim 1400^\circ\text{C}$) или в системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ ($t_{\text{пл}} \approx 1543^\circ\text{C}$) [208].

С увеличением пористости скорость окисления закономерно возрастает (рис. 57, а); при этом привес образцов Si_3N_4 пропорционален количеству пор в материале.

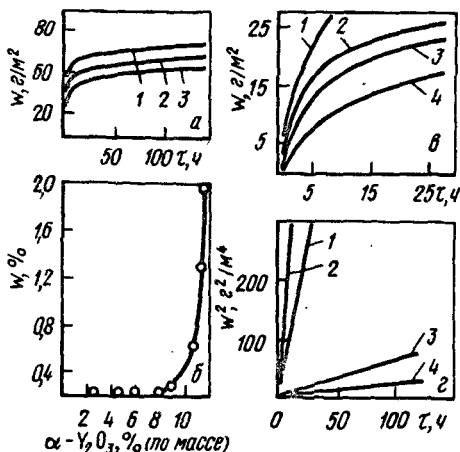
Т а б л и ц а 23. Фазовый состав Si_3N_4 при окислении [207]

$t_{\text{исп.}}^\circ\text{C}$	Состав, % (по массе)					
	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$	SiO_2	SiC	Si
Исходный образец	69	16	7,0	3,7	1,8	1,0
1200	61	7,2	6,3	24	1,2	—
1300	56	13	7,2	19	1,0	2,8
1400	39	7,5	32	17	0,8	2,1

При окислении нитрида кремния на границе раздела газ — твердое тело образуется пограничный газовый слой. Парциальное давление кислорода в нем зависит не только от условий окисления и пористости, но и степени шероховатости поверхности, что в целом может оказывать влияние на кинетику окисления реакционно-спеченного Si_3N_4 .

Влияние добавок оксидов магния, иттрия, церия, а также сложных оксидных добавок на окисление Si_3N_4 показано на рис. 57, б — з. Оксид иттрия [до 8 % (по

Рис. 57. Зависимость окисления Si_3N_4 от плотности (а) и добавок (б — з) [137, с. 561; 186; 209]; Гух и сотрудники: а: 1200°C , воздух; реакционно-спеченный Si_3N_4 : 1 — $\rho = 2450$; 2 — 2600; 3 — 2650 кг/м^3 ; б — з: горячепрессованный Si_3N_4 ; б — 1000°C , $\tau = 100$ ч; в: Si_3N_4 — 10 % CeO_2 ; 1 — 1560; 2 — 1500; 3 — 1450; 4 — 1360°C ; з: 1400°C ; 1 — Si_3N_4 — 5 % MgO ; 2 — Si_3N_4 — 5 % Y_2O_3 — 5 % Al_2O_3 ; 3 — Si_3N_4 — 5 % Y_2O_3 — 5 % SiO_2 ; 4 — Si_3N_4 — 15 % Y_2O_3 — 5 % CeO_2 — 5 % ZrO_2



массе)] в совокупности с другими добавками (Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2) активно снижает привес образцов нитрида кремния при окислении (см. рис. 57, б, з).

Дополнительная термообработка в азотсодержащей атмосфере (86 % N_2 , 4 % H_2 , 10 % инертного газа) горячепрессованных образцов Si_3N_4 — 13 % Y_2O_3 позволила на два порядка снизить их привес при окислении на воздухе при 1000°C [191]. Термообработку проводили по режиму: выдержка 6 ч при 980°C , дальнейший подъем температуры с 980 до 1400°C за 140 ч.

Добавка оксида церия заметно увеличивает скорость окисления Si_3N_4 (см. рис. 57, в).

Скорость окисления на воздухе горячепрессованной композиции, % (мол.): $74\text{Si}_3\text{N}_4$ — 18SiO_2 — $8\text{Sc}_2\text{O}_3$ при 1400°C примерно в 40 раз ниже, чем нитридных материалов промышленных марок (NC-132, HS-110) [200].

Наличие малых количеств углерода [до 1 % (по массе)] отрицательно сказывается на коррозионной стойкости на воздухе горячепрессованного Si_3N_4 с добавкой Y_2O_3 . Материалы, содержащие углерод, при 700 — 1400°C увеличиваются в объеме, растрескиваются; привес при окислении на два порядка выше по сравнению с чистым Si_3N_4 [210].

Сведения об окислении композиций Si_3N_4 — ZrO_2 , Si_3N_4 — Al_2O_3 , Si_3N_4 — SiC и др. приведены в справочнике [211].

Рассмотренные в гл. II структурные отличия горячепрессованного, пиролитического и реакционноспеченного Si_3N_4 обуславливают существенную количественную разницу в кинетике окисления (рис. 58).

Данные исследований [209] показывают, что окисление горячепрессованного Si_3N_4 с относительной плотностью 99,9 % [1 % (по массе) MgO , ~ 3 % (по массе) W(WC) , следы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$] не зависит от скорости потока кислорода. При температуре выше 1000°C в условиях пассивного окисления ($V_{\text{O}_2} \approx 0,02 \text{ м}^3/\text{с}$, $p_{\text{O}_2} \approx 0,1 \text{ МПа}$) наблюдается (см. рис. 58) параболический закон окисления: $W^2 \approx K_p \tau = A \exp X/X (-Q/RT) \tau$, при котором энергия активации равна 375 кДж/моль . Аналогичные закономерности получены для окислительных сред O_2 — Ar , O_2 — N_2 — Ar с различными парциальными давлениями кислорода и азота ($p_{\Sigma} = 0,1 \text{ МПа}$). Продуктами

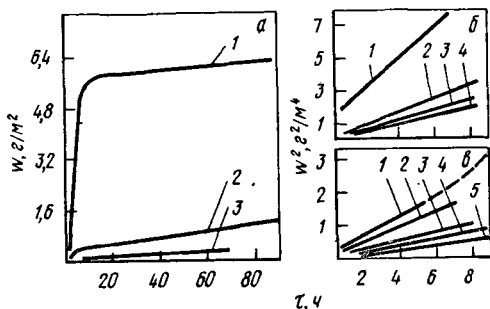


Рис. 58. Влияние технологии получения на кинетику окисления Si_3N_4 [161]:

а : 1350°C , воздух; 1 — реакционное спекание; 2 — горячее прессование; 3 — осаждение из газовой фазы; *б*, *в* — то же; *б*: кристаллический Si_3N_4 ; 1 — 1650°C ; 2 — 1600°C ; 3 — 1570°C ; 4 — 1550°C ; *в*: аморфный Si_3N_4 ; 1 — 1630°C ; 2, 4 — 1580°C ; 3 — 1600°C ; 5 — 1550°C

окисления в разных газовых средах являются диоксид кремния, силикаты кальция, магния, сложные силикаты.

Результаты исследований Хири с сотрудниками по окислению в сухом кислороде (чистота 99,5 %, $p_{\text{O}_2} \sim 0,1$ МПа) при $1550 - 1650^\circ\text{C}$ образцов Si_3N_4 , полученных осаждением из газовой фазы, показаны на рис. 58, *б*, *в*.

Окисление аморфных образцов 1, 3 — 5 (см. рис. 58, *в*) после выдержки 6 ч отклоняется от параболического и следует линейному закону. Линейный закон окисления наблюдается также при 1600°C для образцов 2 (см. рис. 58, *в*) и при 1650°C для образцов 1, 3 — 5 (см. рис. 58, *б*). В остальных случаях закон окисления — параболический. Энергия активации окисления кристаллических и аморфных образцов соответственно равны 390 и 460 кДж/моль.

Поверхностный слой при окислении пиролитического Si_3N_4 представляет собой α -кристобалит. Окисные пленки плотные и свободны от пор, если окисление подчиняется параболическому закону. При линейном законе окисления поверхностные пленки имеют пористую структуру. Для всех образцов (см. рис. 58) не обнаружено

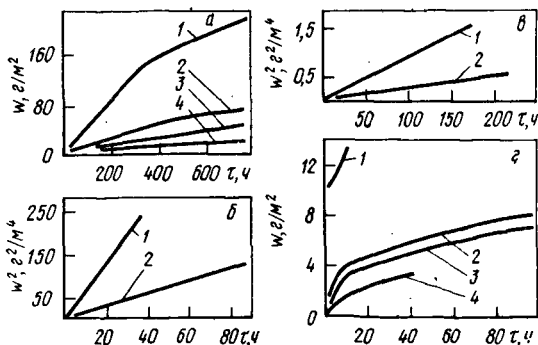


Рис. 59. Кинетика окисления силанов ([152], Дутт, Ариаз)

а: $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, 1375°C , воздух; 0,755 мол. долей Si_3N_4 ; MgO мол. доля: 1 — 0,225; 2 — 0,19; 3 — 0,125; *б* — 1375°C , воздух: 1 — $\text{Si}_3\text{N}_4 - 6\%$ (мол.) ($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$); 2 — $\text{Si}_3\text{N}_4 - 3\%$ (мол.) ($\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$); *в* — $\text{Si}_{2,9}\text{Be}_{0,1}\text{N}_{3,8}\text{O}_{0,2}$; 1 — 1450°C ; 2 — 1405°C ; 3 — 1400°C , воздух: 1 — $\text{Si}_{2,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{0,3}\text{N}_{3,7} + 2,5\% \text{Y}_2\text{O}_3$; 2 — $\text{Si}_{2,6}\text{Al}_{0,386} \times \text{Y}_{0,014}\text{N}_{3,6} \text{O}_{0,4}$; 3 — $\text{Si}_{2,6}\text{Al}_{0,393}\text{Y}_{0,007}\text{N}_{3,6} \text{O}_{0,4}$; 4 — $\text{Si}_{1,4}\text{Al}_{1,6}\text{O}_{1,6}\text{N}_{2,4}$

оксинитридных фаз (например, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) в окисленных поверхностных слоях и на границе раздела фаз $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{SiO}_2$.

Масс-спектрометрический анализ продуктов окисления ($1000 - 1400^\circ\text{C}$) оксинитрида кремния в потоке кислорода выявил преобладание в газовой фазе N_2^+ [79]. Термодинамически окисление $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ возможно с образованием азота и оксида азота. Большая доля N_2^+ по сравнению с NO^+ в продуктах окисления, видимо, связана с диссоциацией оксида азота.

Кинетика окисления некоторых силанов приведена на рис. 59. Закон окисления в системе $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ (рис. 59, а) близок к параболическому. Материалы, близкие к составу $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, имеют большую коррозионную стойкость. Наименьшее сопротивление к окислению наблюдается у композиций $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MgO}$.

Энергия активации окисления силана (рис. 59, в) составляет $693,9 \text{ кДж/моль}$, константы скорости параболического закона окисления равны: $2,78 \cdot 10^{-16} \text{ г}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{ч})$ при 1405°C и $K = 7,4 \cdot 10^{-16} \text{ г}^2/(\text{м}^4 \cdot \text{с})$ при 1450°C . Скорость окисления силана почти на три порядка ниже, чем скорость окисления Si_3N_4 марки NC-132 ($K_{\text{NC-132}} = 7,8 \cdot 10^{-10} \text{ г}^2/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ при 1450°C).

4. ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О СВОЙСТВАХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

В гл. 1 рассмотрены некоторые свойства нитрида кремния. Ниже описаны свойства нитридокремниевых композиций с учетом многофазного их характера.

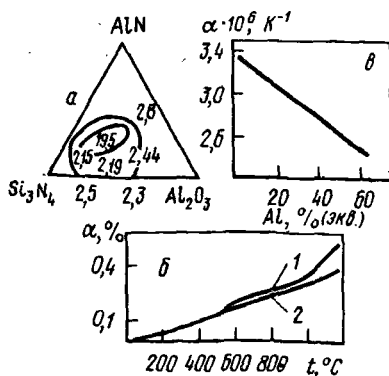
Температурный коэффициент линейного расширения. Особенность нитридокремниевых материалов, как отмечено ранее, — низкий температурный коэффициент линейного расширения по сравнению с α других тугоплавких соединений.

У горячепрессованного Si_3N_4 , содержащего оксид магния, α линейно возрастает с увеличением количества MgO и в интервале $20 - 900^\circ\text{C}$ равен: для чистого Si_3N_4 , $2,95 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и для состава $\text{Si}_3\text{N}_4 - 7\% \text{ MgO}$ $\alpha = 3,47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Для нитрида кремния марки NC-132 $\alpha = 2,96 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($20 - 900^\circ\text{C}$) [212]. Реакционно-спеченный Si_3N_4 имеет $\alpha = 2,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. У пиролитического Si_3N_4 , имеющего аморфную структуру, α возрастает с $3,1 \cdot 10^{-6}$ до $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в интервале $900 - 1200^\circ\text{C}$ [199], но при дальнейшем повышении температуры до 1400°C α снижается с $3,6 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ вследствие образования определенной доли кристаллического Si_3N_4 .

Зависимость температурного коэффициента линейного расширения Si_3N_4 от состава системы $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3$ приведена на рис. 60. У β' -силана с ростом содержания алюминия α линейно уменьшается (см. рис. 60, в). У горячепрессованного Si_3N_4 с добавкой 5% (по массе) Y_2O_3 α линейно растет (кривая 2, рис. 60, б) от комнатной температуры до 1200°C и составляет $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Наличие стекловидной фазы на границах зерен Si_3N_4 приводит к аномальному изменению α при 900°C (кривая 1, рис. 60, б), что примерно соответствует температуре, при которой наблюдается заметная потеря прочности (см. рис. 52).

Рис. 60. Концентрационная и температурная зависимость температурного коэффициента линейного расширения Si_3N_4 [2, 5, 51]:

а: $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3$; б: $\text{Si}_3\text{N}_4 - 5\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ (горячее прессование); 1 — Y_2O_3 — стекловидная фаза; 2 — $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_3\text{N}_4$ — кристаллическая фаза; в: β' -силон ($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{N}_2$), горячее прессование)



Температурный коэффициент линейного расширения системы $Y_2O_3 - SiO_2 - Si_3N_4$ измерен для трех эвтектических составов, % (по массе): 60,7 $Y_2O_3 - 32,3 SiO_2 - 7Si_3N_4$; 60,7 $Y_2O_3 - 32,3 SiO_2 - 7Si_3N_4$; 65 $Y_2O_3 - 35 SiO_2$ [120]. Образцы получены плавлением в азоте при 1650–1750°C. Образцы первого состава после плавления аморфны, температура размягчения 970°C, $\alpha \approx 6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Два других состава представляют собой однофазный $Y_2Si_2O_7$ (малые количества аморфного Si_3N_4 или стекловидной фазы), для них температура размягчения 1300–1390°C, $\alpha = (3,8 \div 4,1) \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

Удельная теплоемкость. На рис. 61 показана зависимость теплоемкости Si_3N_4 и композиций $Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN$, изготовленных различными методами, от температуры. На рис. 61 видно, что для образцов (табл. 24), полученных горячим

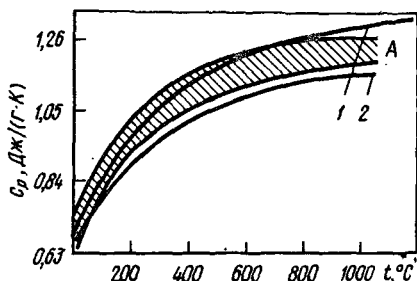


Рис. 61. Зависимость теплоемкости Si_3N_4 от температуры [63, 64]:

1 — пиролитический Si_3N_4 ; 2 — реакционноспеченный Si_3N_4 ; А — горячепрессованные образцы системы $Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3$ (верхняя граница: $Si_3N_4 - 40\% Al_2O_3 - 40\% AlN$; нижняя: $Si_3N_4 - 37\% Al_2O_3$)

прессованием (пористость менее 1%), и отвечающих составам, % (мол.): $Si_3N_4 - 15MgO$; $Si_3N_4 - (31,4 \div 37,0) Al_2O_3$ и $Si_3N_4 - (12,5 \div 40) AlN - (12,5 \div 40) Al_2O_3$, абсолютные величины теплоемкости примерно одинаковы (см. рис. 61, заштрихованная область). Верхняя граница этой области относится к составу $Si_3N_4 - 40\% Al_2O_3 - 40\% AlN$; нижняя — к составу $Si_3N_4 - 37\% Al_2O_3$.

Теплоемкость композиций $Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN$ в указанном на рис. 61 интервале значений c_p имеют тенденцию к увеличению с ростом количества образующихся в этой системе твердых растворов. Состав $Si_3N_4 - 40\% Al_2O_3 - 40\% AlN$ соответствует максимальной растворимости $\beta-Si_3N_4$ в Al_2NO_3 . Составы $Si_3N_4 - 31,4\% Al_2O_3$ и $Si_3N_4 - 37\% Al_2O_3$ представляют собой твердые растворы типа X-фазы с кристаллизацией на границах зерен фазы $Si_4Al_4O_{11}N_{12}$ (см. рис. 7).

Зависимость теплоемкости всех образцов (табл. 25) Si_3N_4 , полученного осаждением из газовой фазы из смеси $SiCl_4 - NH_3 - H_2$ на графитовую подложку при 1200–1400°C ($p_{\Sigma} = 2,7 \div 81$ Па), от температуры описывается кривой 1 на рис. 61. Для реакционноспеченного Si_3N_4 температурная зависимость теплоемкости следует кривой 3 на рис. 61. Из этого рисунка видно также, что технология изготовления Si_3N_4 слабо влияет на абсолютные величины теплоемкости. Это неудивительно,

Т а б л и ц а 24. Характеристика образцов в системе $Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3$

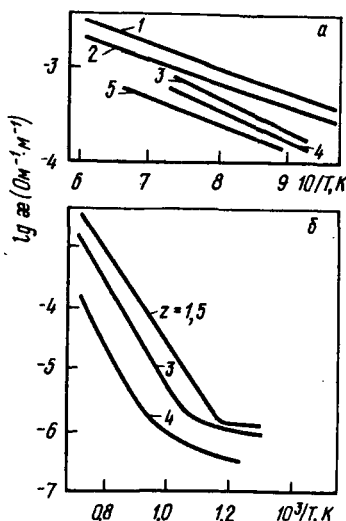
Номер образца	Состав, % (мол.)			ρ , кг/м ³	Размер зерна, мкм	$\beta-Si_3N_4$: : твердый раствор: : $\beta-Si_3N_4 - Al_2NO_3$
	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3			
1	84,6 (15,4 % MgO)	—	—	3180	4	—
2	68,6	—	31,4	3090	1,5	0,19
3	63	—	37,0	3080	1,5	0,16
4	75	12,5	12,5	2930	—	0,24
5	50	25	25	3120	—	0,1
6	33,4	33,3	33,3	3090	—	0
7	20	40	40	3050	—	0

поскольку теплоемкость — аддитивная характеристика, не зависящая от особенностей структуры.

Электрическая проводимость. Ранее (см. рис. 9) отмечалось, что добавка оксида магния снижает электропроводность Si_3N_4 . При введении в Si_3N_4 добавок оксидов железа и алюминия электропроводность также уменьшается (рис. 62). Проводимость β' -сиалонов возрастает (рис. 62, б) с приближением их составов к чистому нитриду кремния. Кроме того, проводимость β' -сиалонов чувствительна к виду и количеству второй фазы (X-фаза, стекловидная фаза). При температуре выше 900°C проводимость слабо зависит от частоты ($\omega = 0,8 \div 20$ кГц). Проводимость X-фазы примерно на порядок меньше, чем β' -сиалона, имеющего $z = 3$.

Рис. 62. Зависимость электропроводности Si_3N_4 (а) и системы $\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ (б) от температуры (Лохман и сотрудники):

а: 1 — Si_3N_4 ; 2 — $\text{Si}_3\text{N}_4 - 5\% \text{MgO}$; 3 — $\text{Si}_3\text{N}_4 - 0,5\% \text{Fe}_2\text{O}_3$; 4 — $\text{Si}_3\text{N}_4 - 2\% \text{Fe}_2\text{O}_3$; 5 — $\text{Si}_3\text{N}_4 - 15\% \text{Al}_2\text{O}_3$; б: β' -сиалон $\text{Si}_{6-z}\text{X} \text{X Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$



Электропроводность стекол [1 — 6,3 % (ат.) N_2] в системе $\text{Y}-\text{Si}-\text{Al}-\text{O}-\text{N}$ в интервале $20 - 550^\circ\text{C}$ меняется в широких пределах — от $(1 \div 8) \cdot 10^{-8}$ до $(0,2 \div 20) \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Теплопроводность. На рис. 63 приведены зависимости теплопроводности горяче-прессованного Si_3N_4 с различным количеством добавок Al_2O_3 , AlN , MgO (см. табл. 24) от температуры.

При переходе от Si_3N_4 (5 % MgO) к X-фазе теплопроводность композиций в системе $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{AlN} - \text{Al}_2\text{O}_3$ существенно снижается. У β' -сиалонов, имеющих сравнительно узкий интервал теплопроводности в области составов $z = 1,5 \div 4$, абсолютные величины $\lambda = 15 \div 25 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$, что также намного ниже теплопроводности Si_3N_4 .

Значения теплопроводности монотонно увеличиваются с $\lambda = 40 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ для чистого Si_3N_4 до $\lambda = 55 \div 60 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ для состава $\text{Si}_3\text{N}_4 - 40\% (\text{объемн.}) \text{ SiC}$.

Т а б л и ц а 25. Характеристики пиролитического Si_3N_4 [63]

Структура	Модификация Si_3N_4	ρ , кг/м ³	Цвет	Преимущественная ориентация
Кристаллическая	α	3180	Черный	[110], [210] [222]
"	α	3180	—	[222]
Смешанная	$\alpha + \text{A}$	2850	—	—
Аморфная	—	2840	Белый	—
"	—	2600	"	—

Упругие свойства. Модуль Юнга горячепрессованных композиций линейно снижается с 290 ГПа для чистого Si_3N_4 до 270 ГПа для Si_3N_4 — 35 % (объемн.) ZrO_2 .

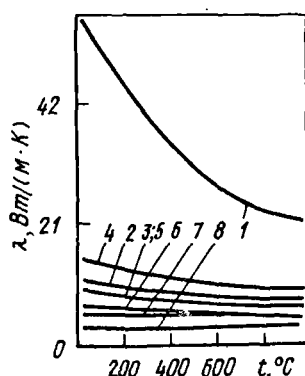


Рис. 63. Зависимость теплопроводности горячепрессованного Si_3N_4 от температуры [64]:
1 — 7 — образцы (см. табл. 24);
8 — X-фаза

Модуль Юнга спеченных образцов Si_3N_4 — ZrO_2 практически не зависит от состава и равен 210 ГПа.

Ниже приведены упругие свойства спеченных при 1800 — 1850°C образцов Si_3N_4 — 8 % Y_2O_3 — 1 % MgO (относительная плотность 94 — 96 %) [138]:

$t, ^\circ\text{C}$	20	1000	1100	1200	1300
$E, \text{ГПа}$	240	240	232,8	231,1	224,3
$G, \text{ГПа}$	94	94	90,4	89,5	86,2
ν	0,275	0,275	0,288	0,291	0,301

Твердость. Значения микротвердости нитрида кремния и материалов на его основе изменяются в широких пределах (табл. 26).

Твердость по Роквеллу горячепрессованного нитрида кремния с добавкой 5 и 10 % MgO составляет 86,6 и 85,8 соответственно [75]. Твердость по Виккерсу этих материалов равна 13,3 и 14,1 ГПа.

Твердость пиролитического Si_3N_4 (осаждение из смеси SiF_4 — NH_3) равна 9 по шкале Мооса и 28,5 ГПа по Виккерсу [161].

Т а б л и ц а 26. Микротвердость нитрида кремния, полученного различными методами [59, 75, 173, 181]

Фазовый состав и добавки	$\rho, \text{кг/м}^3$	Ориентация или размер зерна	$H_{\mu}, \text{ГПа}$ ($P = 0,1 \text{ Н}$)
Реакционное спекание			
α	2100	—	22
β	2100	—	17
$\alpha + \beta + \text{Si}$	2370 — 2590	—	10,2
Горячее прессование			
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}$	2830	—	15,5
$\alpha + \beta, 5 \text{ \% (по массе) MgO}$	3120—3180	—	16—18
$\alpha + \beta, 1 \text{ \% (по массе) MgO}$	3170—3190	0,3—0,6 мкм	37
$\alpha + \beta, 2,5 \text{ \% (ат.) Ce}_2\text{O}_3$	3180—3220	2—3	25,5—26
$\beta, 5 - 30 \text{ \% (объемн.) SiC}$	—	—	15—20
$\alpha + \beta, 2 - 10 \text{ \% (по массе) Al}_2\text{O}_3$	—	—	9,7—20
$\alpha + \beta, 5 \text{ \% (по массе) Y}_2\text{O}_3$	—	—	14,4

Фазовый состав и добавки	ρ , кг/м ³	Ориентация или размер зерна	H_{μ} , ГПа ($P = 0,1$ Н)
5 % (по массе) Al_2O_3			
$\alpha + \beta$, 10 % (по массе) Y_2O_3 ,	—	—	14,3
10 % (по массе) Al_2O_3			
β , 10 % (объемн.) $TiC(WC)$	—	—	13,6—13,5
β , 10 % (объемн.) HfC	—	—	16,8
β , 10 % (объемн.) $NbC(TaC)$	—	—	14,0—14,1
β , 10 % (объемн.) TiN	—	—	13,9
β , 10 % (объемн.) $TaSi_2$	—	—	17,1
<i>Осаждение из газовой фазы</i>			
α	3070—3180	(220), (002)	28,5
Аморфный	—	—	35
"	2600—2900	—	22—32
α	3180	(110); (210); (220); > 10 мкм	38
α	3180	(002); > 10 мкм	31
α	3180	1,0 мкм	48

Облучение серии нитридокремниевых материалов плотностью 2150 кг/м^3 (Si_3N_4 , Si_2N_2O , сиапон) интегральным потоком нейтронов $2,8 \cdot 10^{25} \text{ част/м}^2$ энергией $E > 0,1 \text{ МВ}$ при 740°C показало [213], что аналогично исследованиям [17, 214] образцы оксинитрида кремния (0,5 % Ca; 0,2 % Al; 0,2 % Fe; < 0,05 % Zr) не претерпевают видимых объемных изменений; температуропроводность уменьшается на 68 %. Для нитрида кремния-марки NC-132 (0,5 % WC; 0,6 % Mg; 0,25 % Fe, Al) и с добавкой 2 % MgO увеличение объема составило 0,4 и 0,3 %, а для сиапона [$(2 Si_3N_4 : Al_2O_3 : AlN) + 5 \% Y_2O_3$] — 0,5 %; температуропроводность Si_3N_4 снизилась на 52—53 %, сиапона на 31 %.

Радиационная стабильность нитридокремниевых материалов сопоставима с такими керамическими материалами, как $Mg_2Al_2O_4$, $Y_3Al_5O_{12}$, Y_2O_3 и существенно выше по сравнению с керамикой из Al_2O_3 , BeO .

По данным работы [17], при облучении Si_2N_2O интегральным потоком нейтронов $2 \cdot 10^{24} \text{ част/м}^2$ период решетки вдоль оси a увеличился на 0,6 %, а вдоль осей b, c , наоборот, уменьшился примерно на такую же величину. Изменение объема элементарной ячейки составило примерно 0,7 %.

Глава IV. ПРИМЕНЕНИЕ НИТРИДОКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Как следует из изложенного, нитрид кремния и материалы на его основе обладают комплексом разнообразных физико-механических и физико-химических свойств. Это определяет широкий спектр возможного применения нитридокремниевых материалов в технике. Высокая твердость, достаточная прочность и термопрочность при низкой плотности, окалиностойкость и инертность во многих агрессивных средах, низкий коэффициент трения, своеобразные электрические характеристики, а также недефицитность сырья — все эти свойства способствуют ис-

пользованию Si_3N_4 и композиций на его основе в машиностроении, инструментальной промышленности, металлургии, ракетной технике, химии, электронике, электро- и радиотехнике и других отраслях.

В табл. 27 указаны основные области возможного применения нитридокремниевых материалов. Классификация приведенных материалов довольно условная. Например, теплоизоляционные материалы можно рассматривать и как жаропрочные, однако определяющим свойством для них является теплопроводность.

Т а б л и ц а 27. Основные области возможного применения нитрида кремния и материалов на его основе

Вид материалов	Разновидность	Изделия	Области возможного применения
Конструкционные	Жаропрочные	Лопасты, диски, сопла, облицовки	Газотурбинные установки для двигателестроения
	Износостойкие	Оснастка для термообработки, втулки, сопла	Химическая и металлургическая промышленность (обработка давлением)
	Коррозионно-стойкие	Тигли, облицовки, сопла, чехлы	То же
Для узлов трения	Антифрикционные	Подшипники скольжения и качения; уплотнения	Машиностроение (работа узлов при высоких температурах, без смазки, в агрессивных средах)
Инструментальные	Режущие и абразивные	Резцы и абразивы	Обработка резанием, шлифовка
Со специальными физическими свойствами	Диэлектрики	Электроизоляция; диэлектрические пленки в больших интегральных схемах	Электро- и радиотехника, электроника, вычислительная техника
	Теплоизоляторы	Футеровка, экраны, засыпки, покрытия	Высокотемпературная техника

Из табл. 27 видно, что характер применения нитридокремниевых материалов может быть весьма разнообразен. Это позволяет считать Si_3N_4 , как и SiC [25], достаточно универсальным тугоплавким соединением для создания современных материалов. Но степень использования в промышленности различных типов нитридокремниевых материалов неодинакова, многие из них пока находятся в стадии апробирования или производственных испытаний.

Применение нитридокремниевых материалов описано также в работах [1 — 5, 8, 9, 61, 215 и др.].

1. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Возможности современных жаропрочных металлических материалов на основе никеля и кобальта в отношении повышения рабочих температур уже практически исчерпаны или во всяком случае невелики. Поэтому внимание исследователей, занимающихся разработкой материалов для использования при 1300 — 1400°C в газотурбинных двигателях, привлек нитрид кремния. Рост рабочих температур газотурбинных двигателей приведет не только к повышению эффективности их эксплуатации, но будет сопровождаться существенным сокращением расхода горючего. По данным работы [215], для транспортных газовых турбин эта экономия будет составлять 10 — 27 %; газотурбинные двигатели имеют также по сравнению с двигателями внутреннего сгорания определенные экологические преимущества.

Работы по созданию газотурбинных двигателей с использованием материалов на основе Si_3N_4 и SiC ведут в ряде стран мира с конца 60-х — начала 70-х годов. В табл. 28 приведены некоторые свойства материалов на основе нитрида и карбида кремния. По мнению автора работы [215], эти характеристики являются типичными для указанных материалов, хотя в литературе (см. гл. I и III) сообщаются и другие показате-

Т а б л и ц а 28. Типичные свойства нитридо- и карбидокремниевых материалов [215]

Тип материала	$\sigma_{\text{изг.}}$, МПа, при t , °C			E , ГПа	$\alpha \cdot 10^6$, K ⁻¹	λ , Вт/(м · K)
	20	1000	1375			

Нитрид кремния

Горячепрессованный с добавками MgO . . .	690	620	330	317	3,0	30—15
Спеченный с добавками Y ₂ O ₃ .	655	585	275	276	3,2	28—12
Реакционноспеченный ($\rho = 2450$ кг/м ³) .	210	345	380	165	2,8	6—3
Спеченный β' -сиалон	485	485	275	297	3,2	22

Карбид кремния

Горячепрессованный с добавками Al ₂ O ₃	655	585	520	499	4,5	85—35
Спеченный (α -фаза)	310	310	310	407	4,8	100—50
Реакционноспеченный [20% (объемн.) Si]	380	415	275	345	4,4	100—50
Газофазный . . .	415	550	550	414	—	—
Композит Si-волокна SiC	275	275	275	340	—	—

тели физико-механических свойств. Благодаря разработкам материалов на основе SiC и Si_3N_4 в рамках программы конструкционных хрупких материалов, начатой в 1971 г., удалось достичь следующих результатов. Статоры, конусы, экраны из реакционноспеченного Si_3N_4 успешно прошли испытания при 1373°C в течение более 200 ч на стендах компании "Форд". Комбинированный ротор из горячепрессованной ступицы с лопатками из реакционноспеченного Si_3N_4 успешно отработал 200 ч при числе оборотов 50000 в 1 мин (температура газа на входе в турбину 1200°C , на ободе ротора 1000°C). Такой же ротор успешно отработал 200 ч на стенде турбогенератора мощностью 10 кВт. Сообщается также о работе статора, ротора и конусов из этих материалов в течение 36 ч при $1225 - 1415^\circ\text{C}$. Эти параметры значительно превышают рабочие температуры современных жаропрочных металлических сплавов. Отмечена также перспективность использования камер сгорания из SiC .

Успешно зарекомендовали себя в процессе испытаний (250 ч) горячепрессованные насадки из Si_3N_4 на поршнях в дизельных адиабатических двигателях. Проходят испытания и другие детали типа клапанов, поршневых пальцев, толкателей клапанов, к которым предъявляют повышенные требования по износостойкости, жесткости и экономичности. Опробование и стендовая отработка материалов на основе Si_3N_4 и SiC в газотурбинных установках еще не окончены [215]. Полученные результаты обнадеживают, но пока не дают основания для коммерческого использования. Основные проблемы, которые предстоит решить, заключаются в следующем: совершенствование конструирования деталей и узлов из крупных материалов вообще и решение вопросов крепления и соединения этих деталей в частности; повышение надежности изделий и узлов, воспроизводимость технологии и уменьшения разброса физико-механических свойств.

Эти проблемы являются общими для материалов на основе тугоплавких соединений. Присущий им хрупкий характер разрушения, большая чувствительность к наличию макро- и микродефектов, зависимость прочности от вида напряженного состояния — эти и другие факторы необходимо учитывать при конструировании деталей и узлов из тугоплавких соединений. Конструкторы же во многих случаях не учитывают этой специфики. Вместе с тем технологи и материаловеды, занимающиеся

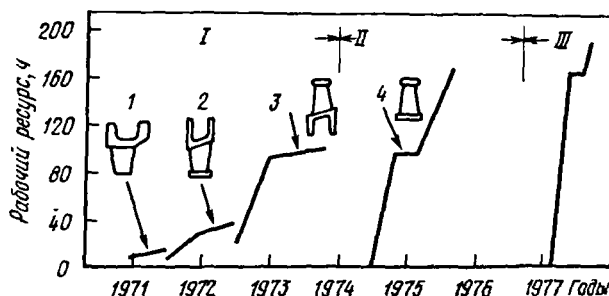


Рис. 64. Повышение рабочего ресурса статора по годам разработки

созданием материалов на основе тугоплавких соединений, в недостаточной степени работают над повышением воспроизводимости технологии и созданием материалов повышенной надежности. В этом отношении очень важными представляются разработки, направленные на создание эффективных неразрушающих методов контроля изделий сложной формы.

Интересно проследить динамику развития работ по созданию нитридокремниевому статора, получаемого методом реакционного спекания. На рис. 64 показано изменение стендового ресурса работы статора с 1971 по 1978 г. [215]. Первоначальная конструкция (1) включала в себя только наружный обод, в котором размещались лопатки ($\rho = 2200 \text{ кг/м}^3$), закрепляемые с помощью кремниевых шликера. Во время испытаний происходили поломки в местах крепления. Тщательный анализ термopрочности и аэродинамики узла привел к созданию конструкции с внутренним и внешним ободами, между которыми размещали лопатки (2). Дальнейшие испытания этой конструкции позволили ее оптимизировать, в результате чего повысилась равнопрочность (3). За счет конструктивных усовершенствований без изменения состава материала и технологии удалось повысить рабочий ресурс с 10 до 100 ч (рис. 64, 1) .

В дальнейшем (рис. 64, II, 4) ресурс был повышен за счет совершенствования конструкции и увеличения плотности реакционноспеченного нитрида кремния (от 2200 до 2500 кг/м^3). Наконец, на третьем этапе работы (рис. 64, III) совершенствовали только технологию (плотность повысилась до 2700 кг/м^3), в результате чего был достигнут 200-ч ресурс, который отработало четыре статора.

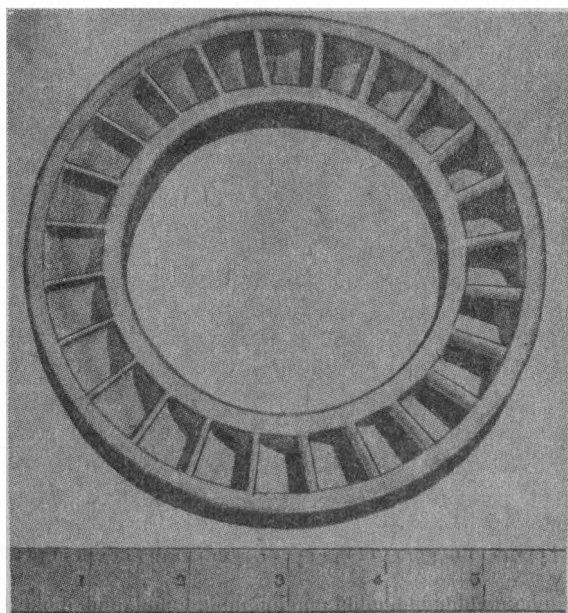


Рис. 65. Статор газовой турбины из реакционноспеченного Si_3N_4 [78, с. 129]

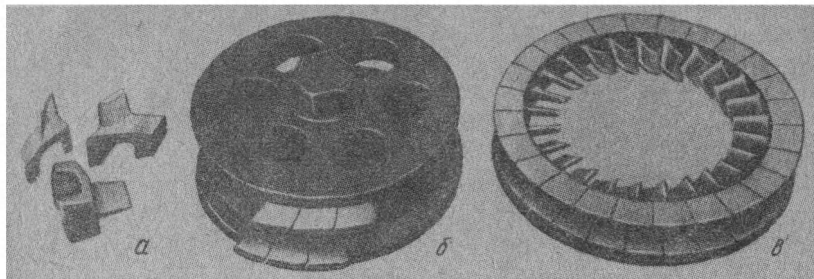


Рис. 66. Схема изготовления сопла из Si_3N_4 [78, с. 391]:
а — сегменты сопла; б — сборка сегментов; в — сопло в сборе

Известно также о создании камеры сгорания газотурбинного двигателя грузового автомобиля [216]. Камера сгорания выполнена из самосвязанного SiC , а сопло, входной конус, турбинное колесо — из реакционно-носпеченного Si_3N_4 , лопатки — из горячепрессованного Si_3N_4 .

На рис. 65 и 66 показаны нитридокремниевый статор газовой турбины и схема сборки.

Замена современных жаропрочных металлических сплавов нитридо- и карбидокремниевыми материалами в газотурбинных установках различного назначения (энергетические турбины, авиация, автомобильный транспорт) рассмотрена в обзоре [217]. Отмечена недефицитность сырья, высокая коррозионная стойкость, возможность повышения рабочих температур и соответственно увеличение эффективности, снижение расхода топлива и затрат на изготовление. В стационарных газовых турбинах с охлаждаемыми металлическими лопатками эффективность установок становится сравнимой с таковой при использовании нитридокремниевых лопаток с рабочей температурой 1375°C ; отработка последних на длительный ресурс (~ 30000 ч) потребует продолжительных исследований.

Применение этих материалов в авиации связано с необходимостью повышения надежности, снижения риска разрушения. Наиболее приемлемо использование ободов из нитрида кремния в автомобильных газовых турбинах [217].

Небольшие габариты автомобильных газовых турбин (диаметр ротора около 15 см), сравнительно небольшой рабочий ресурс (~ 3500 ч), огромный рынок сбыта — все это благоприятствует использованию материалов на основе Si_3N_4 и SiC для газотурбинных двигателей автомобилей. Но, как мы отмечали ранее, в этом направлении предстоит еще большая работа технологов, материаловедов и конструкторов.

Рассмотрим некоторые предложения по использованию материалов для газотурбинных двигателей.

Для изготовления деталей газовых турбин предложен¹ материал с высокой ударной прочностью и термопрочностью из нитрида кремния, армированный волокнами вольфрама [15 — 45 % (объемн.)] диаметром

¹ Пат. 3914500 (США), 1975.

25 — 130 мкм. Изделия с $\rho = 3180 \text{ кг/м}^3$ и $\sigma_{\text{изг}} = 700 \text{ МПа}$ получают горячим прессованием при 1600 — 1650°C и давлением 28 МПа.

Для упрочнения лопаток ротора турбин их изготавливают¹ горячим прессованием порошка Si_3N_4 с волокнами углерода.

При изготовлении роторов газовых турбин необходимо создавать прочную связь между реакционноспеченными деталями и деталями, полученными горячим прессованием. Для этой цели² между соединяемыми деталями формируют промежуточный слой из смеси порошков Si_3N_4 (размер частиц 0,1—20 мкм) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (размер частиц 1 — 100 мкм) в молярном соотношении от 1:9 до 7:3. Затем проводят горячее прессование в среде азота при 1500 — 1600°C. Промежуточный слой можно нанести плазменным напылением.

Для получения изделий сложной формы³ из Si_3N_4 и композиций на его основе (например, роторы газовых турбин) на изготовленную первую деталь напрессовывают дополнительно вторые элементы. Шихта второй детали состоит из металлического кремния [$\geq 50\%$ (по массе)], органической связки (удаляемой медленным нагреванием) и одного или более веществ: Si_3N_4 , SiC , Al_2O_3 . Изделия после напрессовки прессованием или литьем под давлением подвергают термообработке в среде азота до перевода кремния в Si_3N_4 . При образовании SiC при быстром нагревании изделия после напрессовки органическая связка коксует, а образующийся углерод затем вступает в реакцию с кремнием.

Для получения из нитрида кремния ротора газовой турбины, состоящего из ступицы и лопаток, предлагают⁴ горячим прессованием формировать ступицу, затем литьем с последующим спеканием и азотированием изготавливать лопатки. Лопатки и ступицу рекомендуют соединять горячим прессованием в фиксируемой форме. Ступицу с относительной плотностью 95 — 99,5 % получают горячим прессованием из Si_3N_4 с 0,5 — 5 % добавок под давлением $\geq 27 \text{ МПа}$ при 1650 — 1800°C в течение 1,5 ч. Плотность материала лопаток равна 70 — 75 %. Лопатки и ступицу соединяют горячим прессованием при давлении более 7 МПа при 1625 — 1700°C в течение 1,5 ч.

Роторы газовых турбин предложено⁵ изготавливать предварительным формованием частей изделия и спеканием их до плотности $\geq 70\%$ (но менее плотности готового изделия) с последующим соединением горячим прессованием. После предварительного спекания при 1750°C плотность равна 51 — 75 %, а после горячего прессования при 1780°C и давлении 35 МПа в течение 2 ч материалы: Si_3N_4 — 5 % Y_2O_3 — 2 % Al_2O_3 ; AlN — 0,5 % Y_2O_3 — 3 % SiO_2 , SiC — 5 % Al_2O_3 имеют плотность 99 — 100 % и прочность при изгибе при 1200°C $\geq 500 \text{ МПа}$.

По условиям эксплуатации детали газовых турбин из Si_3N_4 должны обладать разнообразными свойствами, которые обеспечиваются различ-

¹ Пат. 1264476 (Англия), 1972. ² Заявка 2744620 (ФРГ), 1979. ³ Пат. 2458268 (ФРГ), 1977. ⁴ Пат. 4087500 (США), 1978. ⁵ Пат. 4172107 (США), 1979.

ной плотностью материала¹. Пористые лопатки получают реакционным спеканием, а плотные диски, к которым крепят лопатки, — горячим прессованием. Наиболее слабое место — область соединения лопаток с диском. Заготовки для диска и лопаток изготавливают реакционным спеканием. Горячее прессование диска с лопатками ведут в графитовой форме. Между заготовками и графитовыми пуансонами помещают кольцевые прокладки, точно соответствующие профилю заготовки из реакционноспеченного Si_3N_4 со спекающимися добавками. При горячем прессовании происходит согласованное течение материала в заготовке диска и прокладках. В зоне лопаток промежутки заполнены инертным материалом. Диаметр прокладок больше диаметра заготовки, поэтому венчик лопаток плотно припрессовывается к диску. Температура горячего прессования 1600 — 1800°C, удельное давление 15 — 50 МПа.

Ячеистый материал из Si_3N_4 получают² многократным повторением операций нанесения на графитовую матрицу слоя кремния, слоя матрицы. После выжигания графита кремний азотируют по обычной схеме.

Ячеистые керамические рекуператоры газотурбинных двигателей предлагают получать³ азотированием изделий, сформованных из порошка кремния с органическим пластификатором (силиконовая смола). После формования и отверждения изделий при 250°C их обрабатывают. Сложные изделия собирают из отформованных деталей в пластичном состоянии и далее азотируют при температуре до 1400°C.

Разработка газотурбинных двигателей с применением материалов⁴ на основе нитрида кремния получила большое распространение также в Японии, где создана одна из моделей автомобиля с таким двигателем.

Конструкционные материалы на основе Si_3N_4 , кроме газотурбостроения, перспективны в качестве износостойких и коррозионностойких материалов в металлургической и химической отраслях промышленности и пр.

Различные детали оснастки для термообработки и нагрева при горячей обработке давлением (втулки, вкладыши, зажимы, направляющие, фиксаторы и др.) предлагают изготавливать из Si_3N_4 методом реакционного спекания [218]. Благодаря хорошей износостойкости, окалинностойкости, инертности по отношению к сталям и сплавам, высокой термостойкости оснастка из Si_3N_4 отличается долговечностью и обеспечивает высокое качество обрабатываемых деталей.

Для изготовления защитных термопарных чехлов используют⁵ Si_3N_4 с добавками 3 — 20 % (мол.) кислородных соединений лития (Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiOH) и до 5 % добавок оксидов Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Ce_2O_3 . Смесь исходных веществ перемешивают в шаровой мельнице в спирте в течение

¹ Заявка 2536676 (ФРГ), 1977.

² Заявка 2744459 (ФРГ), 1979. ³ Заявка 2650083 (ФРГ), 1978. ⁴ Получение высокопрочных материалов из Si_3N_4 и β' -сиалонов для деталей газовых турбин и других изделий описано, например, в заявках (Япония): 55-116676, 1980; 54-21991, 1980; 53-163726, 1980.

⁵ Пат. 52-3415 (Япония), 1977.

45 ч. После горячего прессования в графитовой форме при 1800°C ($P = 20$ МПа; $\tau = 15$ мин) изделия обжигают при 1800°C в таммановской печи в течение 3 ч.

Огнеупоры¹, содержащие, % (по массе): Si 15 — 25; N 10 — 18; Al 30 — 40 (твердый раствор $\text{Si}_3\text{N}_4 - \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, свободный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), характеризуются высокой стойкостью к действию расплавленного чугуна и шлака и предназначены для использования в качестве ковшевого огнеприпаса и в лотках доменной печи. Исходную смесь порошков металлического алюминия с размером частиц < 150 мкм и аморфного кремнезема в соотношении $\text{SiO}_2 : \text{Al} = 0,75 \div 0,9$ прессуют под давлением ≥ 6 МПа с добавлением 5 — 15 % (по массе) разбавленного водного раствора органической связки (например, ПВС) в блоки, сушат и обжигают при $500 - 800^{\circ}\text{C}$. Затем материал измельчают до размера частиц ≤ 150 мкм, вводят 0,05 — 2 % CaF_2 , 5 — 15 % разбавленного водного раствора органической связки и после смешивания прессуют блоки ($P \geq 6$ МПа), которые обжигают при $1400 - 1900^{\circ}\text{C}$ в атмосфере азота.

Для повышения срока службы пористых огнеупоров из боридов, карбидов, нитридов, например нагревателей из SiC, предлагается² на их поверхность наносить из водного шликера тонкодисперсные Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, проводя затем сушку и обжиг при $> 1000^{\circ}\text{C}$.

В огнеупорной промышленности, металлургии цветных металлов, например алюминия, цинка, свинца, рассматривается [219] возможность применения Si_3N_4 , получаемого азотированием ферросилиция или смеси ферросилиция с кремнием (материал Файрлен). Содержание нитрида кремния после азотирования 75 — 80 % (48 — 51 % Si, 30 — 32 % N, 13 — 16 % Fe). Материал имеет следующие свойства: плотность 3500 кг/м^3 , огнеупорность 1700°C , линейное расширение 0,33 % (0 — 1000°C); твердость, как у Al_2O_3 , прочность при изгибе при комнатной температуре 50 МПа, при 1400°C 25 МПа. Термостойкость его выше, чем керамики из Si_3N_4 . Для применения в области высоких температур используют массы на основе фэйрлена, SiC, углерода, глины.

Огнеупорные кирпичи ($115 \times 230 \times 40$ мм), полученные прессованием при 50 МПа смеси, % (по массе): SiC 30, C 15; каолина 30; глины 25; фэйрлен 25, связки поливинилового спирта 3, после спекания при 1200°C в течение 4 ч имели плотность $1740 - 1760 \text{ кг/м}^3$ (общая пористость 38 %), водопоглощение 21 %, прочность при изгибе при комнатной температуре 1,9 — 2,1 МПа, при 1200°C 0,7 — 1,0 МПа, термopочность до 21 теплосмены при нагревании до 1200°C и охлаждении в воде.

Советскими исследователями под руководством Г.В.Самсонова и Д.М.Карпиноса предложен ряд композиционных материалов на основе Si_3N_4 с добавками нитевидных кристаллов ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, AlN), а также нитрида бора, оксида хрома для изготовления термopочных огнеупорных и других изделий [220].

¹ Пат. 54-4817 (Япония), 1979.

² Пат. 4187344 (США), 1980.

Изделия из Si_3N_4 с самоглазующейся поверхностью получают¹ из шихт, включающих металлический кремний и 3 — 25 % керамического материала (кордиерит, петалит, сподумен и др.), имеющего температурный коэффициент линейного расширения, близкий к таковому для Si_3N_4 .

В ИПМ АН УССР разработана технология изготовления из нитрида кремния втулок-электрододержателей для автоматической сварки; вставок газоподводящих сопел сварочных горелок.

Форсунки с повышенной в 10 — 100 раз пропускной способностью в установках непрерывной разливки раскисленной алюминием стали изготавливают² обжигом при 1700°C сформованных изделий (70 % Si_3N_4 ; 15 % MgO ; 15 % CeO_2). Изделия формуют изостатическим прессованием смеси гранулированных порошков.

В ИПМ АН УССР совместно с Заволжским моторным заводом разработана конструкция и технология изготовления стопорных устройств для непрерывной разливки алюминиевых сплавов.

2. ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Высокая твердость, низкий коэффициент трения, высокая износостойкость — эти и другие подходящие физико-механические свойства делают нитридокремниевые материалы перспективными для изготовления из них деталей, используемых в узлах трения и для обработки резанием. Исследование абразивного износа хрупких тел показало, что интенсивность его снижается с ростом параметров вязкости разрушения и твердости [221].

В работах [2, с. 659; 222] сообщается об изготовлении шариков, роликов и обойм для подшипников качения из горячепрессованного нитрида кремния (марки NC-132). Установлено, что за счет низкого коэффициента трения (0,1 — 0,15) усилия при сухом трении Si_3N_4 по стали ниже, чем в случае контакта сталь — сталь. Поведение таких подшипников в условиях смазки оказалось аналогичным стальным, но сопротивление износу было большим. Из-за низкой плотности влияние центробежных сил в нитридокремниевых подшипниках проявляется в меньшей мере, чем в стальных. Отмечены также хорошие характеристики контактной усталости и отсутствие крошения при трении. Шарикоподшипники и ролики изготавливают алмазной резкой горячепрессованных пластин с последующей финишной обработкой.

Антифрикционный материал состава, % (по массе): Si_3N_4 80 — 90; MgO 5 — 10; GaF_2 5 — 10, предложено получать горячим прессованием при 1300°C и давлении 38 МПа [223].

Композиционный материал С — Si_3N_4 для использования в качестве подшипников (сопел или режущего инструмента) получают³ осаждением Si_3N_4 из газовой фазы (NH_3 — H_2) на углеродные волокна, нагретые в вакууме до 1000 — 1700°C .

¹ Заявка 2544437 (ФРГ), 1977. ² Заявка 53-9186 (Япония), 1979. ³ Заявка 51-79943 (Япония), 1978.

Традиционная сфера применения твердых тугоплавких соединений — инструментальные материалы. Нитридокремниевые горячепрессованные композиции рассматривают как перспективную разновидность безвольфрамовых твердых сплавов [4, 68, 224, 225]. Благодаря сочетанию высокой твердости, удовлетворительной вязкости разрушения, сохранению прочности в широком интервале температур нитридокремниевые материалы обладают хорошими режущими свойствами. Низкий коэффициент трения и инертность по отношению ко многим обрабатываемым материалам обеспечивают высокие показатели стойкости резцов из Si_3N_4 . В Советском Союзе горячепрессованным композициям типа $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiC}$ присвоена торговая марка "силинит" [4].

Стойкость резцов из силинита выше стойкости резцов из стандартного твердого сплава Т15К6 в 1,5—2 раза. Очевидна перспективность применения резцов из $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2,5\% \text{ MgO}$ для обработки молибдена и графита [225].

Нитридокремниевые режущие материалы пока неплохо зарекомендовали себя как заменители сплавов типа ТК для чистовой и отчасти для получистовой обработки; в этом отношении они сравнимы с резцами на основе Al_2O_3 . Более широкий спектр применения Si_3N_4 можно было бы найти в случае создания материалов, способных заменить сплавы типа ВК для получистовой и грубой обработки.

3. МАТЕРИАЛЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ ФИЗИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Большая ширина запрещенной зоны, высокая электрическая прочность, стабильность подходящих диэлектрических характеристик в широком диапазоне температур делают нитрид кремния перспективным материалом в электронике, электро- и радиотехнике в качестве высокотемпературных изоляторов, объемных сопротивлений, разнообразных изделий для СВЧ-диапазона, высокочастотных конденсаторов, диэлектрических слоев (~ 1 мкм) в запоминающих структурах типа МНОП (металл — нитрид — оксид — полупроводник) или МДП (металл — диэлектрик — полупроводник) [7 — 9, 61]. Устройства МДП выполняют функцию сохранения информации, что достигается благодаря особым зарядовым состояниям на границе раздела слоев $\text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$ и $\text{Si} - \text{Si}_3\text{N}_4$. Особенности изготовления устройств типа МНОП и МДП рассматриваются в рамках полупроводниковой технологии и микроэлектроники (см., например, работы [8, 9]). Элементы МНОП и МДП — важнейшие компоненты больших интегральных схем (БИС) и сверхбольших интегральных схем (СБИС), рассчитанных по емкости информации соответственно на $10^3 - 10^4$ и $10^5 - 10^6$ бит и особенно широко применяемых в вычислительной технике (мини-компьютеры и др.). В обычных килобитных устройствах площадь БИС составляет 20 — 30 мм²; переход к СБИС требует большей миниатюризации и повышения надежности. Однородность и стабильность свойств слоев из нитрида кремния, наносимых при аммонолизе силана или хлорсилана, во многом определяют работоспособность БИС и СБИС, в частности от электрической прочности Si_3N_4

зависит устойчивость к пробое при эксплуатации. В технологии и материаловедении БИС и СБИС проблема нитрида кремния считается одной из ведущих [8].

Различные примеры использования пленок из Si_3N_4 в электронике описаны также в монографиях [9, 61].

Благодаря широкому диапазону значений теплопроводности Si_3N_4 (см. рис. 10) материалы на его основе можно использовать в качестве и теплоизолирующих, и теплопроводящих. Например, изделия из нитрида кремния волокнистой структуры ($l/d \gtrsim 100$) используют¹ как гибкую теплоизоляцию, имеющую $\lambda_{200-1300^\circ\text{C}} = 1,05 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Изделие с объемной массой 200 кг/м^3 получают прессованием из аморфного Si_3N_4 (объемная масса 150 кг/м^3) с последующей обработкой в водороде при $1550 - 1750^\circ\text{C}$.

Применение нитридокремниевых материалов в качестве диэлектриков и теплоизоляторов перспективно и в атомной технике. Как отмечено в гл. III, исследование радиационной стойкости Si_3N_4 , $\text{Si}_3\text{N}_4 + 2\% \text{ MgO}$, $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, силанов при облучении быстрыми нейтронами ($t = 740^\circ\text{C}$, интегральный поток $2 \cdot 10^{25} \text{ част/м}^2$) обнаружило малое распухание [$< 0,5\%$ (объемн.)] и не очень значительное уменьшение теплопроводности (на $30 - 70\%$) [213].

Нитрид кремния рассматривают как перспективный материал для использования в качестве высокопрочных, вакуумплотных, термостойких спаев. Металлизированный серебром Si_3N_4 можно паять серебряными или мягкими припоями с медью, железом, коваром, латуной. Металлизацию поверхности ведут в две стадии². Сначала наносят слой $80 - 99\% \text{ CuS}_2$ и $1 - 20\%$ каолина. После вжигания при $900 - 1300^\circ\text{C}$ в азоте создается промежуточный слой Al_2O_3 . Затем при $700 - 950^\circ\text{C}$ вжигают AgCO_3 . Толщина слоя металлизации $1 - 1,5 \text{ мкм}$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Сэмсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969. 264 с., ил.
2. Nitrogen Ceramics/ Ed by Riley F. — Leyden: Noordhoff, 1977. 694 p.
3. Сэмсонов Г.В., Кулик О.П., Полищук В.С. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наукова думка, 1978. 317 с., ил.
4. Сверхтвердые материалы/ Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Курдюмов А.В. и др. Киев: Наукова думка, 1980. 295 с., ил.
5. Андриевский Р.А., Сливак И.И. Получение порошков и изделий из нитрида кремния. М.: Цветметинформация, 1980. 48 с., ил.
6. Lange F.F. — Intern. Metals Reviews, 1980, № 1, p. 1 — 20.
7. Спеченные материалы для электротехники и электроники: Справочник/ Гнесин Г.Г., Дубок В.А., Братерская Г.Н. и др./ Под ред. Гнесина Г.Г. М.: Металлургия, 1981. 342 с., ил.
8. Эйдельман Ф.Л. Структура компонентов БИС. Новосибирск: Наука, 1980. 255 с., ил.
9. Нитрид кремния в электронике/ Белый В.И., Васильев Л.Л., Гриценко В.А. и др./ Под ред. Ржанова А.В. Новосибирск: Наука, 1982. 198 с., ил.

¹ Пат. 780516 (США), 1978. ² Пат. 4163074 (США), 1979.

10. Bibliography on Silicon Nitride for Structural Application. Columbus Ohio, Metals and Ceramics Information Center, 1979, 236 p.
11. Kato K., Inoue Z., Kijima K. et al. — J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 58, № 3/4, p. 90 — 91.
12. Grün R. — Acta Crystal., 1979, v. B35, p. 800 — 804.
13. Павлов П.В., Белов Н.В. — ДАН СССР, 1978, т. 241, № 4, с. 825 — 827.
14. Болгар А.С., Литвиненко В.Ф. Термодинамические свойства нитридов. Киев: Наукова думка, 1980. 282 с., ил.
15. Bowen L., Weston R., Carruthers T.J. — J. Mater. Science, 1978, v. 13, № 2, p. 341 — 350.
16. Guha J.P. — J. Mater. Science, 1980, v. 15, № 1, p. 262 — 263; № 2, p. 521 — 522.
17. Billy M., Lable J.C., Selvaraj. — J. Amer. Ceram. Soc., 1979, v. 62, № 9/10, p. 540.
18. Sekercioglu J., Wills R.R. — J. Amer. Ceram. Soc., 1979, v. 62, № 11/12, p. 590 — 592.
19. Umebayashi S., Kobuayski K. — J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 58, № 9/10, p. 464 — 470.
20. Lou L.K.V., Mitchell T.E., Heuer A.H. — J. Amer. Ceram. Soc., 1978, v. 61, № 9/10, p. 392 — 396.
21. Gazzara C.P., Messier D.R. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1977, v. 56, № 9, p. 777 — 780.
22. Heinrich J., Streb G. — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 9, p. 2083 — 2090.
23. Казаков В.К., Кислый П.С., Лапшин В.И. и др. — Порошковая металлургия, 1978, № 5, с. 1 — 3.
24. Алешин В.Г., Харламов А.И., Бартницкая А.С. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 4, с. 677 — 680.
25. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977. 277 с., ил.
26. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979. 188 с., ил.
27. Sokel R. — J. Phys. Chem. Sol., 1980, v. 41, № 5, p. 889 — 906.
28. Robertson J. — Phil. Mag., 1981, v. 44B, № 1, p. 215 — 237.
29. Ren Sh. Y., Ching W. — Phys. Rev., 1981, v. 23B, № 12, p. 5454 — 5463.
30. Левинский Ю.В.. Диаграммы состояния металлов с газами. М.: Металлургия, 1975. 293 с., ил.
31. Андреевский Р.А. Порошковая металлургия, 1981, № 3, с. 77 — 87.
32. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1978. 558 с., ил.
33. Schneider F., Gauckler L., Petzow G. — J. Amer. Ceram. Soc., 1980, v. 63, № 1/2, p. 32 — 34.
34. Yoichi O., Kyokaishi Y. — J. Ceram. Soc. Japan, 1974, v. 82, № 947, p. 351 — 355.
35. Методы получения, свойства и применение нитридов/ Под ред. Самсонова Г.В. — Киев: ИПМ АН УССР, 1972. 381 с., ил.
36. Wild S., Elliot H., Thompson D.P. — J. Mater. Science, 1978, v. 13, № 8, p. 1769 — 1773.
37. Gauckler L., Hohuke H., Tien T. — J. Amer. Ceram. Soc., 1980, v. 63, № 1/2, p. 35 — 38.
38. Moon K.A., Kant A., Croft W.I. — J. Amer. Ceram. Soc., 1980, v. 63, № 11/12, p. 699 — 702.
39. Nüssler H., Kubaschewski O. — Trans. and J. Brit. Ceram. Soc., 1980, v. 79, № 4, p. 98 — 99.
40. Henderson C., Taylor D. — Trans. and J. Brit. Ceram. Soc., 1975, v. 74, № 1, p. 49 — 53.
41. Fate W. — J. Appl. Phys., 1975, v. 46, № 6, p. 2375 — 2377.
42. Ziegler G., Hasselman D. — J. Mater. Science, 1981, v. 16, № 2, p. 495 — 503.
43. Huseby I.C., Slack G.A., Arend R.H. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1981, v. 60, № 9, p. 919 — 920; 941 — 942; 954.
44. Boch P., Glandus J.C. — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 2, p. 379 — 382.
45. Retayczyk T., Sinha A. — Thin Solid Films, 1980, v. 70, № 2, p. 241 — 247.

46. Андреевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. — Прочность тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1974. 232 с., ил.
47. Maznyata T., Suzuki H. — J. Amer. Ceram. Soc., 1980, v. 63, № 9/10, p. 532 — 533.
48. Кенну А. Высокочпрочные металлы: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 257 с., ил.
49. Cartz L., Jorgensen J. — J. Appl. Phys., 1981, v. 52, № 1, p. 236 — 244.
50. Weston J., Pratt P., Steel B.C. — J. Mater. Science, 1978, v. 13, № 10, p. 2136 — 2146; 2147 — 2156.
51. Moulson A. — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 5, p. 1617 — 1651.
52. Kijima K., Shirasani Sh. — J. Chem. Phys., 1976, v. 65, № 3, p. 2668 — 2670.
53. Hong J., Hon M., Davis R. — Ceramurgia Intern., 1979, v. 5, № 1, p. 155 — 160.
54. Robertson W.M. — J. Amer. Ceram. Soc., 1981, v. 64, № 1, p. 9 — 13.
55. Ito T., Hijiya S., Nasaki T. et. al. — J. Electroch. Soc., 1978, v. 125, № 3, p. 448 — 452.
56. Андреевский Р.А., Уманский Я.С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977. 239 с., ил.
57. Thorp J., Sharif R. — J. Mater. Science, 1976, v. 11, № 6, p. 1494 — 1500; 1977, v. 12, № 11, p. 2274 — 2280; 1978, v. 13, № 2, p. 441 — 449.
58. Hirai T., Shimada M., Goto T. — J. Ceram. Soc. Jap., 1980, v. 88, № 1019, p. 401 — 404.
59. Stein H.I., Wells V.A., Hampy R.E. — J. Electroch. Soc. 1979, v. 126, № 10, p. 1750—1754.
60. Weinberg, Pollak R. — Appl. Phys. Letters, 1975, v. 27, № 2, p. 254 — 255.
61. Milek J. Silicon Nitride for Microelectronic Applications P. I, II — N.Y.: IFI (Plenum-Press), 1971, p. 116; 1977, p. 117.
62. Комолов С.А. — ФТТ, 1981, т. 23, № 3, с. 827 — 830.
63. Hirai T., Hayashi Sh., Niihara K. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1978, v. 57, № 12, p. 1126 — 1129.
64. Kuriyama M., Ynomota Y., Kijima T., Hasegawa Y. — Amer. Cer. Soc. Bull., 1978, v. 57, № 12, p. 1119 — 1122.
65. Tsukuma K., Shimada M., Kouzum M. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1981, v. 61, № 9, p. 910 — 912.
66. Петровский В.Я., Гервиш Е.И., Лебединская Л.Б. — Порошковая металлургия, 1980, № 3, с. 65 — 73.
67. Петровский В.Я., Гнесин Г.Г., Кириленко В.М. и др. — Порошковая металлургия, 1980, № 9, с. 62 — 71.
68. Гнесин Г.Г., Осипова И.И. — Порошковая металлургия, 1981, № 4, с. 32 — 45.
69. Posadowski W. — Thin Solid Films, 1980, v. 69, № 1, p. 149 — 155.
70. Андреева Т.В., Пукуза П.П., Бартницкая Т.С. и др. — Порошковая металлургия, 1982, № 4, с. 71 — 74.
71. Проблемы технологии горения. Т. II. — Химия, технология, свойства и применение продуктов горения. Черногловка: АН СССР, 1981. 155 с., ил.
72. Chakraborty D., Mukerji J. — J. Mater. Science, 1980, v. 15, № 12, p. 3051 — 3056.
73. Morosanu C. — Thin. Solid. Films, 1980, v. 69, № 1, p. 171 — 280.
74. Niihara K., Hirai T. — J. Mater. Science, 1976, v. 11, № 4, p. 593 — 603; 604 — 613; 1977, v. 12, № 6, p. 1233 — 1242; 1243 — 1252; 1978, v. 13, № 11, p. 2278 — 2286; 1979, v. 14, № 8, p. 1952 — 1959.
75. Исследование нитридов / Под ред. Самсонова Г.В. Киев: ИПМ АН УССР, 1975. 226 с., ил.
76. Evans A., Sharp I. — J. Mater. Science, 1971, v. 6, № 6, p. 1292 — 1302.
77. Mendelson M.J. — Mater. Science, 1979, v. 14, № 7, p. 1752 — 1754.
78. Proc. Brit. Ceram. Soc., 1973, № 22, 487 p.
79. Sin-Shong Lin. — J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 58, № 7/8, p. 271 — 273; 1976, v. 59, № 5/6, p. 273 — 274.
80. Бадрак С.А., Бартницкая Т.С., Барышевская И.М. и др. — Порошковая металлургия, 1981, № 9, с. 66 — 72.
81. Hoch M., Nairk M. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1979, v. 58, № 2, p. 187—190; 191—194.
82. Longland P.L., Moulson A.I. — J. Mater Science, 1978, v. 13, № 10, p. 2279 — 2284.

83. Грибков В.Н., Силаев В.А., Щетанов Б.В. и др. — Кристаллография, 1971, т. 16, № 5, с. 982 — 985.
84. Morgan P.E.D. — J. Mater. Science, 1980, v. 15, № 3, p. 791.
85. Amato I., Martorana D., Rossi M. — Powder Metallurgy, 1975, v. 18, № 3, p. 339.
86. Campos-Loriz D., Riley F.L. — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 4, p. 1007 — 1012; 1980, v. 15, № 9, p. 2385 — 2386.
87. Mitomo M. — J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 58, № 11/12, p. 527 — 533.
88. Ellias D.P., Lindley M.W. — J. Mater. Science, 1976, v. 11, № 7, p. 1278 — 1287; 1288 — 1295.
89. Lindley M.W., Ellias D.P., Jones B.F., Pitman K.C. — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 1, p. 70 — 85.
90. Яцимирский В.К., Тиренкова Н.И. — Теоретическая и экспериментальная химия, 1975, т. II, № 3, с. 378 — 381.
91. Messier D., Wond P. — J. Amer. Ceram. Soc., 1973, v. 56, № 9, p. 480 — 486.
92. Boyer S.M., Moulson A.J. — J. Mater. Science, 1978, v. 13, № 8, p. 1637 — 1646.
93. Campos-Loriz D., Howlett S.P., Riley F.L., Yusaf F. — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 10, p. 2325 — 2334.
94. Mukerji J., Biswas S.K. — J. Amer. Ceram. Soc., 1981, v. 64, № 9, p. 549 — 552.
95. Dawson W.M., Moulson A.J. — J. Mater. Science, 1978, v. 13, № 10, p. 2289 — 2295.
96. Biswas S.K., Mukerji J. — J. Amer. Ceram. Soc., 1980, v. 63, № 3/4, p. 232 — 233.
97. Пикуза П.П., Бартицкая Т.С., Косолапова Т.Я. и др. — Порошковая металлургия, 1980, № 7, с. 1 — 6.
98. Косолапова Т.Я., Бартицкая Т.С., Пикуза П.П. и др. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 8, с. 1614 — 1617.
99. Cirilo J., Hasan D., Begovic M. — Hem Indian, 1978, v. 32, № 7, p. 459 — 463.
100. Masaki H., Oyam Y., Kamigaito. — Japan J. Appl. Phys., 1975, v. 14, № 2, p. 301 — 307.
101. Hughes G., Mc Greavy C., Mezkin J. — J. Mater. Science, 1980, v. 15, № 9, p. 2345 — 2353.
102. Japan Ind. and Technol. Bull., 1979, v. 7, № 3, p. 8 — 12.
103. Petrovski P., Tošić D., Jelačić C. — G. Jugosl. Kong. Cistu i primijen hem., Sarajevo, 1979, Sinop. Sa 262 — 268.
104. Szwela A., Hendry A., Jack K. — Proc. Brit. Ceram. Soc., № 31, 1978, p. 107 — 118.
105. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. — Ж. Всес. хим. общества, 1979, т. 24, № 3, с. 223 — 231.
106. Косолапова Т.Я., Макаренко Т.И., Зяткевич Д.И. — Ж. Всес. хим. общества. 1979, т. 24, № 3, с. 232 — 242.
107. Хейдмане Г.М., Грабис Я.П., Миллер Т.Н. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, т. 15, № 4, с. 595 — 598.
108. Хейдмане Г.М., Грабис Я.П., Миллер Т.Н., Палчевский Э.А. — Физика и химия обработки материалов, 1980, № 3, с. 30 — 34.
109. Миллер Т.Н. — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 4, с. 557 — 562.
110. Perugini G. — ISPC-4, 4-th Int. Symp. Plasma. Che., Zurich, 1979, Conf. Proc. v. 2, p. 779 — 786.
111. Arizumi T., Nishinaga T., Ogawa H. — Japan J. Appl. Phys., 1968, v. 7, № 9, p. 1021 — 1028.
112. Mazdiyasi K.S., Cooke C.M. — J. Amer. Ceram. Soc., 1973, v. 56, № 12, p. 628.
113. Prochazka S., Greskovich C. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1978, v. 57, № 6, p. 579 — 585.
114. Kasai K., Kuboto Y., Tsukidate T. — J. Ceram. Soc. Japan, 1980, v. 88, № 6, p. 358 — 363.
115. Tsukuma K., Tsukidate T., Kasai K. — Sci. Rept. Toyot. Sods. Manuf. Co. Ltd., 1979, v. 23, № 2, p. 147 — 152.
116. Herbell T.P., Glasgow T.K. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1979, v. 58, № 12, p. 1172 — 1174; 1184.
117. Engel W. — Powder Metall. Intern., 1978, v. 10, № 3, p. 124 — 127.

118. *Greskovich C.D., Palm J.A.* — Amer. Ceram. Soc. Bullj, 1980, v. 59, p. 1155 — 1162.
119. *Babini G.N., Bellosi A., Vincenzini A.* — Ceram. Int., 1980, v. 6, № 3, p. 91 — 95.
120. *Smith J.T., Quackenbush C.L.* — Amer. Bullj, 1980, v. 59, № 5, p. 529 — 533.
121. *Lochman R.L., Rowcliffe D.J.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1980, v. 63, № 3/4, p. 144 — 148.
122. *Prochazka S., Rocco W.A.* — High-Temp. High Pressure, 1980, v. 10, № 1, p. 87 — 95.
123. *Андриевский Р.А., Галкин Е.А., Лютиков Р.А. и др.* — Порошковая металлургия, 1979, № 8, с. 67 — 70.
124. *Popper P., Ruddlesden S.N.* — Trans. Brit. Ceram. Soc., 1961, v. 60, № 9, p. 603 — 607.
125. *Костиков В.И., Шестерин Ю.А.* Плазменные покрытия. М.: Металлургия, 1978. 159 с., ил.
126. *Brown R.L.* — Metal Construct. and Brit. Weld. J., 1969, v. 1, № 7, p. 317 — 321.
127. *Добровольский А.Г.* Шликерное литье. М.: Металлургия, 1977. 240 с., ил.
128. *Walton J.D.* — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1974, v. 55, № 3, p. 255 — 258.
129. *Слепцов В.М., Щербина О.Д., Трунов Г.В.* — Порошковая металлургия, 1975, № 7, с. 99 — 104.
130. *Андриевский Р.А., Байрамашвили И.А., Соловьев Ю.И., Хромоножкин В.В.* — Порошковая металлургия, 1982, № 8, с. 27 — 31.
131. *Андриевский Р.А., Левинский Ю.В.* — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 1, с. 54 — 58.
132. *Слепцов В.М., Щербина О.Д., Пилянкевич А.Н., Олейник Г.С.* — Порошковая металлургия, 1976, № 8, с. 83 — 87.
133. *Terwilliger G.R., Lange F.F.* — J. Mater. Science, 1975, v. 10, № 7, p. 1169 — 1174.
134. *Mitomo M.* — J. Mater. Science, 1976, v. 11, № 6, p. 1103 — 1109.
135. *Glashello A., Martinengo P.C., Tommasini G., Popper P.* — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 12, p. 2825 — 2830.
136. *Greskovich C.D., O'Clair C.* — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1978, v. 57, № 11, p. 1055 — 1056.
137. Processing of Crystalline Ceramics. N.Y., London, 1978, 682 p.
138. *Glashello A., Martinengo P.C., Tommasini G., Popper P.* — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1980, v. 59, № 12, p. 1212 — 1220.
139. *Lange F.F.* — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1980, v. 59, № 2, p. 239 — 240; 249.
140. *Boskovic S., Gauekler L.J., Petzow G., Tien T.Y.* — Powder Met. Internat., 1977, v. 9, № 4, p. 185 — 190; 1979, v. 11, № 4, p. 169 — 177.
141. А.с. 392048 (СССР) / *Финкельштейн И.М.* Оpubл. в Б.И., 1973, № 32, с. 47.
142. А.с. 518274 (СССР) / *Самсонов Г.В., Слепцов В.М., Щербина О.Д. и др.* Оpubл. в Б.И., 1976, № 23, с. 27.
143. *Larker H., Adberborn J., Bohman H.* — In: Intern. Autom. Eng. Congr. Exposition Cobo Hall, Detroit, Mart, 1978.
144. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1979, v. 58, № 4, p. 444 — 449; № 5, p. 519 — 527, 1980, v. 59, № 11, p. 1151 — 1152.
145. Влияние высоких давлений на вещество: Материалы 2-го Укр. республ. семинара. Киев, 1976/ *Бутыленко А.К., Гнесин Г.Г., Осипова И.И., Тимофеева И.И.* Киев: Наукова думка, 1978, с. 65 — 70.
146. *Schimada M., Ogawa N., Koizumi M.* — J. Japan Soc. Powder and Powder Met., 1978, v. 25, № 8, p. 275 — 276.
147. *Bowen L.J., Carruthers T.G., Brooke R.J.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1978, № 61, № 7/8, p. 335 — 341.
148. *Grand G., Demit J., Ruste J., Torre J.* — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 7, p. 1749 — 1751.
149. *Остапенко И.Т., Карцев Н.Ф., Тарасов Р.В., Подтыкан В.П.* — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1980, т. 16, № 5, с. 846 — 851.
150. *Осипова И.И., Позорелова Д.А.* — Порошковая металлургия, 1975, № 12, с. 74 — 77.
151. *Krivanek O.L., Shaw T.M., Thomas G.* — J. Amer. Ceram. Soc., 1979, v. 62, № 11/12, p. 585 — 590.

152. *Greskovich C.D.* — *J. Mater. Science*, 1979, v. 14, № 10, p. 2427 — 2436; *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1980, v. 59, № 4, p. 449 — 453.
153. *Wong P., Messier D.R.* — *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1978, v. 57, № 5, p. 525 — 532.
154. *Danforth S.C., Richman M.N.* — *J. Mater. Science*, 1979, v. 14, № 1, p. 240 — 241.
155. *Mazdiyasi K.S., West R., David L.D.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1978, v. 61, № 11/12, p. 504 — 510.
156. *Mangels J.A., Tennenhouse G.J.* — *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1980, v. 59, № 12, p. 1216 — 1221.
157. *Kirchner H.P., Sotter W.A., Gruver R.M.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1975, v. 58, № 7/8, p. 353.
158. *Andersson C.A., Bretton R.J.* 2 Proc. Symp. Gaithersburg, Md, Nov 13—15, 1978, "US Dep. Commer Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.", 1979, № 562, p. 463.
159. *Arons R.M., Tien J.K.* — *J. Mater. Science*, 1980, v. 15, № 8, p. 2046 — 2054.
160. *Mangels J.A.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1975, v. 58, № 7/8, p. 354 — 355; *J. Mater. Science*, 1980, v. 15, № 8, p. 2132 — 2135.
161. *Galasso F.S.* — *Powder Met. Intern.*, 1979, v. 11, № 1, p. 7 — 15.
162. *Galasso F.S., Veltri R.D., Croft W.J.* — *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1978, v. 57, № 4, p. 453 — 460.
163. *Fukutomi M., Kitajima M., Okada M., Watanabe R.* — *J. Electr. Soc.*, 1977, v. 124, № 9, p. 1420 — 1427.
164. *Емяшев А.В., Спаггородская З.В., Степанов А.Н.* — *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1980, т. 16, № 2, с. 293 — 296.
165. *Kijima K., Koto K., Inoue Z., Tanaka H.* — *J. Mater. Science*, 1975, v. 10, № 2, p. 363 — 369.
166. *Azuma N., Murase Y.* — *J. Ceram. Soc. Japan*, 1979, v. 57, № 1010, p. 545 — 552.
167. *Андреевский Р.А.* — *Порошковая металлургия*, 1982, № 1, с. 15 — 20.
168. *Слепцов В.М., Щербина О.Д., Ститняк В.А.* и др. — *Порошковая металлургия*, 1978, № 11, с. 55 — 59.
169. *Lange F.F.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1973, v. 56, № 9, с. 445 — 449; № 10, p. 518 — 522; 1976, v. 59, № 9/10, p. 454 — 460; 1978, v. 61, № 1/2, p. 53 — 56; 1979, v. 62, № 7/8, p. 428 — 430.
170. *Гогоци Г.А.* Прочность машиностроительной нитридной керамики. Киев: Институт проблем прочности АН УССР, 1982. 59 с., ил.
171. *Himsolt G., Knoch H., Huebner H., Kleinlein R.W.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1979, v. 62, № 1/2, p. 29 — 32.
172. *Govila R.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1980, v. 63, № 5/6, p. 319 — 326; *J. Mater. Science*, 1979, v. 14, № 5, p. 1095.
173. *Григорьев О.П., Чугунов С.И., Шатохин А.М., Ярошенко В.П.* — *Порошковая металлургия*, 1981, № 7, с. 73 — 77.
174. *Greskovich C.D., Palm J.A.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1980, v. 63, № 9/10, p. 597.
175. *Nidikom B., Davies T.* — *Planseeber. Pulvermetall.*, 1980, Bd 28, № 1, S. 29 — 38.
176. *Claussen N., Jahn J.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1978, v. 61, № 1/2, p. 94 — 95.
177. *Mukerji J., Dhargupta K.K., Biswas S.K.* — *Indian J. Technol.*, 1978, v. 16, № 4.
178. *Gupta T.K.* — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1972, v. 55, № 5, p. 19 — 24.
179. *Anzai K., Hashimoto H.* — *J. Mater. Science*, 1977, v. 12, № 11, p. 2351 — 2353.
180. *Mitomo M., Tanaka H., Muramatsu K., Fujii Y.* — *J. Mater. Science*, 1980, v. 15, № 10, p. 2661 — 2662.
181. *Glandus J.C., Boch P.* — *Silic Ind.*, 1980, v. 45, № 2, p. 45 — 48.
182. А.с. 449022 (СССР) / Самсонов Г.В., Казаков В.К., Кислый П.С. Оpubl. в Б.И., 1974, № 41, с. 42.
183. *Weston J.E.* — *J. Mater. Science*, 1980, v. 15, № 6, p. 1568 — 1574.
184. *Sintering Processes* Ed by *Kuczynski*, v. 13, N.Y., London, 1980. 575 p.
185. *Tsuge A., Nishida K., Komatsu M.* — *J. Amer. Ceram. Sol.*, 1975, v. 58, № 7/8, p. 323 — 326.
186. *Weaver G.Q., Lucker J.W.* — *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1978, v. 57, № 12, p. 1131 — 1134; 1136.

187. Jskoe J.L., Lange F.F., Diaz E.S. — J. Mater. Science, 1976, v. 11, № 5, p. 908.
188. Bourne W.C., Tressler R.E. — Amer. Ceram. Soc., Bull., 1980, v. 59, № 4, p. 443.
189. Wills R.R., Mendizata M.G., Petzovic J.J. — J. Mater. Science, 1976, v. 11, № 7, p. 1330 — 1336.
190. Jennind H.M., Dalglith B.J., Pratt P.L. — Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1978, v. 55, № 8, p. 394 — 406.
191. Gazza G.E., Knoch H., Quinn G.D. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1978, v. 57, № 11, p. 1059 — 1068.
192. Quinn G.D., Katz R.N. — Amer. Ceram. Soc., Bull., 1978, v. 57, № 11, p. 1057 — 1058.
193. Jakus K., Pitter J.E. — J. Amer. Ceram. Soc., 1978, v. 61, № 5/6, p. 274 — 275.
194. Trantina G.G. — J. Amer. Ceram. Soc., 1979, v. 62, № 7/8, p. 377 — 380.
195. Widerhorn S.M., Tighe M.J. — J. Mater. Science, 1978, v. 13, № 8, p. 1781 — 1793.
196. Birch J.M., Willshire B. — J. Mater. Science, 1978, v. 13, № 12, p. 2627 — 2636.
197. Din S.U., Nicholson P.S. — J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 58, № 11/12, p. 500.
198. Grathwohl G., Thümmel F. — Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1975, v. 52, № 8, p. 268.
199. Arous R.M., Tien J.K., Lenoe E.M. — J. Amer. Ceram. Soc., 1979, v. 62, № 3/4, p. 216.
200. Morgan P.E.D., Lange F.F., Clark D.R., Dewis B.I. — J. Amer. Ceram. Soc., 1981, v. 64, № 4, p. 77 — 78.
201. Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Кочержинский Ю.А., Шишкин Е.А. — Порошковая металлургия, 1978, № 3, с. 63 — 69.
202. Bennett M.J., Houlton M.R. — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 2, p. 184 — 196.
203. Trigg M.B., McCartney. — J. Amer. Ceram. Soc., 1980, v. 63, № 1/2, p. 103.
204. James C.U.Y. — Amer. Ceram. Soc., Bull., 1978, v. 57, № 8, p. 735 — 737; 740.
205. Дзядыкевич Ю.В., Бурякина А.Л. — В кн.: Высокотемпературные карбиды. Киев: Наукова думка, 1975, с. 133.
206. Whalen T.J., Anderson A.T. — J. Amer. Ceram. Soc., 1975, v. 58, № 9/10, p. 396.
207. Engel W., Porz F., Thümmel F. — Ber. Dtsch. Keram. Ges., 1975, v. 52, № 9, p. 296 — 305.
208. Williams R.O., Tennery V.I. — J. Mater. Science, 1979, v. 14, № 7, p. 1567 — 1571.
209. Singhel S.C. — J. Mater. Science, 1976, v. 3, p. 500 — 510.
210. Knoch H., Gazza G.E. — J. Amer. Ceram. Soc., 1979, v. 62, № 11/12, p. 634 — 635.
211. Войтович Р.Ф., Пузач Э.А. Окисление тугоплавких соединений: Справочник. М.: Металлургия, 1978. 108 с., ил.
212. Williams R.M. — J. Amer. Ceram. Soc., 1980, v. 63, № 1/2, p. 108 — 109.
213. Hurley G.F., Bunch J.M. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1980, v. 59, № 4, p. 456 — 562.
214. Keilholtz G.W., Moore R.E. — Nucl. Technol., 1972, v. 16, № 3, p. 566 — 569.
215. Ketz R. — Science, 1980, v. 208, № 4446, p. 841 — 847; Katz R. — In: Mechanical behavior of Materials, v. 1, N.Y., Pergamon Press, 1980, p. 257 — 278.
216. Grunke R.Z. — Werkstoffkunde, 1978, № 7, S. 257 — 258.
217. Probst H. — Amer. Ceram. Soc. Bull., 1980, v. 59, № 2, p. 206 — 210.
218. Metallurgia, 1978, v. 45, № 4, p. 195 — 196.
219. Kaizn H., Sugimori T., Sugahar K. — Refractories, 1978, v. 30, № 241, p. 121.
220. А.с. 353930 (СССР) / Керпинос Т.М., Мухашук Е.П., Грошева В.И. и др. Оpubл. в Б.И., 1972, № 30, с. 54; А.с. 389058 (СССР) / Самсонов Г.В., Казаков В.К. Оpubл. в Б.И., 1973, № 29, с. 85.
221. Moore M., King F. — Wear, 1980, v. 60, № 1, p. 123 — 140.
222. Materials Eng., 1980, v. 91, № 2, p. 45 — 46.
223. А.с. 571497 (СССР) / Остапенко И.Т., Хрусталева В.М., Зудин Н.Н. и др. Оpubл. в Б.И., 1977, № 33, с. 70.
224. Гнесин Г.Г., Осипова И.И., Ярошенко В.П. — Порошковая металлургия, 1978, № 2, с. 48 — 52.
225. Miao Ho-Lho, Chow Chia-Bao, Lui-Ho et al. — Ceram. Intern., 1980, v. 6, № 1, p. 36 — 38.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Физико-химия нитрида кремния	5
1. Кристаллическая структура и природа связи	5
2. Диаграммы состояния с участием нитрида кремния	13
3. Свойства нитрида кремния	18
4. Особенности взаимодействия кремния с азотом	27
Глава II. Технология нитрида кремния	38
1. Методы получения порошков	39
2. Методы формования и спекания	54
3. Получение пленок, покрытий, монокристаллов	84
Глава III. Свойства нитридокремниевых материалов	90
1. Прочность при комнатной температуре	90
2. Прочность при высоких температурах	100
3. Совместимость и коррозионная стойкость	110
4. Дополнительные сведения о свойствах материалов на основе нитрида кремния	115
Глава IV. Применение нитридокремниевых материалов	119
1. Конструкционные материалы	121
2. Триботехнические и инструментальные материалы	128
3. Материалы со специальными физическими свойствами	129
Библиографический список	130