



## Spiekanie ceramiki azotkowej metodą SPS

### SPS sintering of nitride ceramics

PIOTR WYŻGA  
PIOTR KLIMCZYK  
JOLANTA CYBOROŃ  
PAWEŁ FIGIEL\*

DOI: <https://doi.org/10.17814/mechanik.2019.5-6.41>

Ze względu na wyjątkowe właściwości ceramiki azotkowej jest ona bardzo często wykorzystywana w szeroko pojętej technice. Otrzymywanie wyrobów z azotku krzemu wiąże się jednak z koniecznością stosowania zaawansowanych metod, gdyż ten materiał jest trudno spiekalny. W wyniku spiekania prądem impulsowym SPS/FAST (*spark plasma sintering/field assisted sintering technique*) otrzymano gęste spieki ceramiczne z układu  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ . Parametry spiekania mieszanki zoptymalizowano tak, aby uzyskać możliwie najwyższe parametry spieków, takie jak: gęstość, moduł Younga, twardość i odporność na pękanie. W ramach pracy analizowano wpływ ciśnienia i prądu impulsowego, stosowanych w metodzie SPS/FAST, na spiekalność oraz na wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne otrzymanych materiałów. Celem wprowadzenia do osnowy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dodatków  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Y}_2\text{O}_3$  była aktywacja trudno spiekalnego proszku azotku krzemu i w konsekwencji – osiągnięcie wysokiej gęstości otrzymanego spieku. Najlepszymi właściwościami charakteryzował się spiek otrzymany w temperaturze  $1700^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 63 MPa; czas wytrzymania w temperaturze spiekania wynosił 15 min. Gęstość uzyskanej próbki osiągnęła 98% wartości teoretycznej, a pozostałe parametry wynosiły: moduł Younga – 298 GPa, twardość Vickersa – 17,7 GPa, odporność na pękanie powierzchniowe –  $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .

**SŁOWA KLUCZOWE:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , spiekanie SPS, moduł Younga, twardość

*Due to the unique properties of ceramics materials based on nitride, it could be used in the broadly understood technique. However, obtaining silicon nitride materials requires it to use the advanced methods of manufacturing, mostly because this material is difficult to sinter. Dense ceramic sinters were obtained from the system  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  by applied pulsed current – SPS/FAST method (*spark plasma sintering/field assisted sintering technique*). The sintering parameters of the initial mixture were optimized to obtain the highest possible sinter properties, such as: density, Young's modulus, hardness and fracture toughness. In the presented work the influence of pressure and pulse current, used in the SPS/FAST method, on sinterability and on selected physical and mechanical properties of the obtained materials was analyzed. The purpose of introducing the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  additions to the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrix was to activate the hard-to-sinter silicon ni-*

*tride powder and consequently to achieve a high density of the sintered samples. The best properties were characterized by sinter obtained in  $1700^\circ\text{C}$  and under pressure 63 MPa; the holding time at sintering temperature was 15 min. The density of the obtained sample has reached 98% theoretical value, and the other parameters were: Young's modulus – 298 GPa, Vickers hardness – 17,7 GPa, fracture toughness –  $6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .*

**KEYWORDS:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SPS sintering, Young's modulus, hardness

#### Wprowadzenie

Azotek krzemu  $\text{Si}_3\text{N}_4$  jest materiałem ceramicznym należącym do tzw. ceramiki technicznej. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości ceramika o osnowie z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  należy do najpopularniejszych tworzyw wykorzystywanych w szeroko pojętej technice. Materiały ceramiczne o osnowie z azotku krzemu charakteryzują się dobrą odpornością na czynniki chemiczne i utlenianie, wysoką twardością oraz odpornością na pękanie powierzchniowe. Te materiały mogą pracować w podwyższonej temperaturze, ponieważ zachowują w niej bardzo dobre właściwości mechaniczne. Dzięki temu ceramika azotkowa jest powszechnie stosowana w wielu gałęziach przemysłu, m.in. w przemyśle lotniczym, wojskowym, chemicznym, metalurgicznym, spożywczym, paliwowym, elektronicznym, a także w medycynie – z ceramiki azotkowej wykonuje się np. narzędzia do obróbki skrawaniem, łożyska, części silników i turbin gazowych [1]. Elementy z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  spotyka się w zaworach dozujących pomp chemicznych oraz pomp pracujących w warunkach wysokiej temperatury lub w agresywnym środowisku. Azotek krzemu zapewnia dłuższą żywotność elementów roboczych maszyn i urządzeń oraz zapobiega niepotrzebnym postojom i awariom – często nawet całych linii produkcyjnych.

Z uwagi na korzystną kombinację właściwości ceramiki o osnowie z  $\text{Si}_3\text{N}_4$  uzasadnione są dalsze modyfikacje składu tej grupy materiałów zarówno pod kątem ich obecnych, jak i przyszłych zastosowań.

Azotek krzemu ma niski współczynnik samodiffuzji i jest zaliczany do materiałów trudno spiekalnych. Materiały z azotku krzemu w postaci gęstych spieków o dobrych

\* Dr inż. Piotr Wyżga (piotr.wyzga@ios.krakow.pl), <https://orcid.org/0000-0003-3103-5292> – Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania

Dr inż. Piotr Klimczyk (piotr.klimczyk@ios.krakow.pl), <https://orcid.org/0000-0002-8060-1388> – Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania

Dr inż. Jolanta Cyboron (jolanta.cyboron@ios.krakow.pl), <https://orcid.org/0000-0002-8338-8180> – Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania

Dr inż. Paweł Figiel (pawel.figiel@ios.krakow.pl), <https://orcid.org/0000-0001-9805-7715> – Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Zaawansowanych Technologii Wytwarzania

właściwościach otrzymuje się poprzez spiekanie swobodne z użyciem aktywatorów – najczęściej tlenków i ich mieszanin, np.  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ . Podczas spiekania aktywatory tworzą fazę ciekłą i ułatwiają konsolidację  $Si_3N_4$  [2, 3]. Dzięki aktywatorom można otrzymać stosunkowo dobrze zagęszczone materiały na drodze spiekania swobodnego. W tej metodzie czas wytrzymania materiału w temperaturze spiekania jest jednak długi (60÷90 min), co powoduje wzrost wielkości ziarna i tym samym – pogorszenie właściwości mechanicznych materiału. Aby uniknąć rozrostu ziarna podczas spiekania  $Si_3N_4$ , wykorzystuje się różne czynniki fizyczne aktywujące mechanizmy konsolidacji i wyraźnie skracające całkowity czas procesu zagęszczania materiału. Tymi czynnikami mogą być np. podwyższone lub ultrawysokie ciśnienie (od 30 MPa do 8 GPa), promieniowanie mikrofalowe czy prąd impulsowy – ich wpływ wykorzystuje się w procesach spiekania prądem impulsowym SPS, spiekania mikrofalowego i wysokociśnieniowego HPHT (*high pressure – high temperature*) [4].

Na drodze spiekania swobodnego zazwyczaj otrzymuje się spieki o gęstości względnej do ok. 96%, podczas gdy spiekanie wysokociśnieniowe HPHT umożliwia uzyskanie materiałów o gęstości przekraczającej 99% wartości teoretycznej. Wysoka gęstość nie gwarantuje jednak optymalnych właściwości mechanicznych, w tym modułu Younga czy twardości. Podczas spiekania HPHT pod wpływem wysokiego ciśnienia w materiale powstają wysokie naprężenia, powodujące często pękanie spieku.

Efektywną metodą spiekania, łączącą zalety wpływu podwyższonego ciśnienia, prądu impulsowego i stosunkowo krótkiego czasu procesu, jest metoda SPS (*spark plasma sintering*) [5]. Wykorzystuje ona prąd impulsowy do nagrzewania wsadu ściskanego w matrycy grafitowej (rys. 1).

Metoda SPS zyskuje coraz większą popularność, ponieważ umożliwia spiekanie materiałów z różnych grup (metalicznych, ceramicznych, kompozytowych) – zarówno prze-



Rys. 1. System spiekania SPS – komora spiekania wraz z przygotowanym wsadem

wodzących prąd elektryczny, jak i będących izolatorami – w tym materiałów trudno spiekalnych, takich jak węgliki i borki zaliczane do ceramiki ultrawysokotopliwej, o temperaturze topnienia powyżej  $3000^{\circ}C$  (np. TaC, TiC, ZrC, NbC, TaB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>) czy azotek krzemu. Ze względu na bezpośrednie nagrzewanie wsadu i krótki czas procesu metoda SPS charakteryzuje się dużą efektywnością energetyczną, przez co jest techniką oszczędną i proekologiczną.

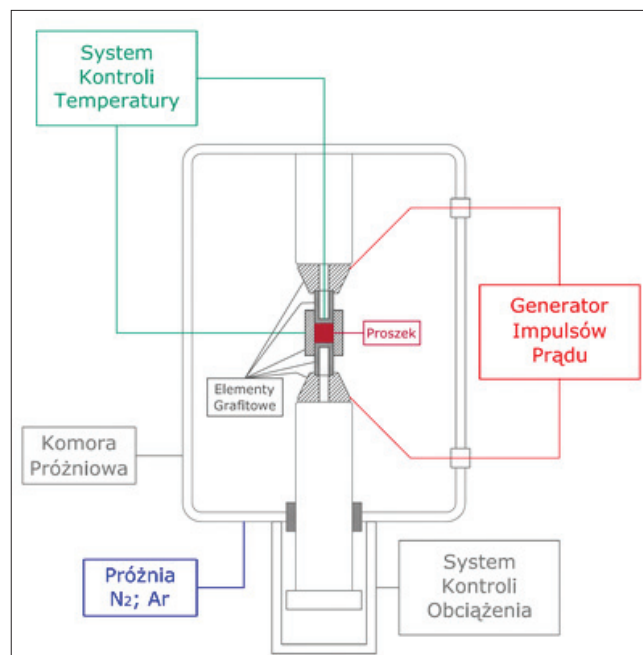
Przedstawione w artykule mieszanki kompozytowe  $Si_3N_4$ - $Al_2O_3$ - $Y_2O_3$  otrzymano na drodze spiekania SPS komercyjnych nano- i mikroproszków. Zoptymalizowano proces spiekania mieszanki i określono właściwości uzyskanych materiałów: gęstość pozorną, moduł Younga, twardość Vickersa, odporność na pękanie powierzchniowe.

## Materiał do badań i metodyka

Do sporządzenia mieszanek wykorzystano proszki:

- $Si_3N_4$  firmy H.C. Starck – o średniej wielkości ziarna  $0,5\pm 0,7\ \mu m$  (gatunek M11),
- $Al_2O_3$  firmy ALCOA – o średniej wielkości ziarna  $0,3\pm 0,6\ \mu m$  (gatunek A16SG),
- nanoproszek  $Y_2O_3$  firmy Sigma Aldrich – o średniej wielkości ziarna  $< 50\ nm$ .

W mieszance zachowano następujące udziały masowe poszczególnych składników: 88%  $Si_3N_4$ , 6%  $Al_2O_3$  oraz 6%  $Y_2O_3$ . Mieszanekę ujednorodniono w młynku planetarnym Pulverisette 6 firmy Fritsch, z zastosowaniem naczynia mielącego (o pojemności 250 ml) i mielników (o średnicy 5 mm) wykonanych z azotku krzemu. Prędkość obrotowa była równa 200 obr/min, a czas ujednorodnienia wynosił 1 h. Jako medium zwilżające użyto alkoholu izopropylowego. Mieszanka była następnie suszona w temperaturze  $100^{\circ}C$  przez 5 h. Mieszanki wstępnie prasowano pod ciśnieniem 110 MPa w matrycy grafitowej o średnicy 20 mm, a następnie umieszczano w komorze urządzenia SPS. Uzyskano spieki o wysokości ok. 5 mm. Próbkę spiekano w temperaturze z zakresu  $1450\text{--}1700^{\circ}C$  pod ciśnieniem 63 MPa; czas wytrzymania w temperaturze spiekania wynosił 4 i 15 min. Spiekanie prowadzono w atmosferze argonu. Urządzenie do spiekania SPS przedstawiono schematycznie na rys. 2.



Rys. 2. Schemat urządzenia SPS

Analizę fazową materiałów wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na dyfraktometrze Empyrean II firmy PANalytical, z zastosowaniem filtrowanego promieniowania Cu K $\alpha$  ( $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Do identyfikacji faz posłużono się oprogramowaniem HighScore Plus oraz bazami ICDD-PDF4+2016.

Analizę mikrostruktury kompozytów przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM) JSM-6460LV firmy JEOL, wyposażonego w spektrometr rentgenowski EDS INCA X-act Energy 350 firmy Oxford Instruments.

Gęstość spieków wyznaczono metodą hydrostatyczną, zgodnie z normą PN-EN 623-2 standard [6], a moduł Younga – metodą ultradźwiękową z wykorzystaniem defektoskopu EPOCH 3 firmy Panamatrix. Prędkości fal podłużnych i poprzecznych określono jako iloraz grubości próbki i czasu przejścia impulsu ultradźwiękowego. Metoda ultradźwiękowa jest zaliczana do nieniszczących metod wyznaczania stałych sprężystości materiałów.

Pomiary twardości wykonano za pomocą cyfrowego miernika twardości Vickers Hardness Tester FLC-50VX firmy FUTURE-TECH, stosując obciążenie 9,81 N (1 kg).

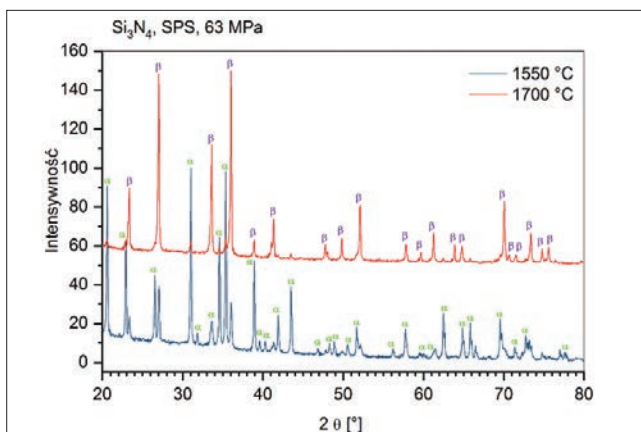
Odporność na kruche pękanie materiału wyznaczono metodą wgłębnikową Vickersa. Odciski powstały pod obciążeniem 294,3 N (30 kg). Ponieważ stosunek długości pęknięcia do połowy przekątnej odcisku był większy niż 2,5, sklasyfikowano je jako pęknięcia promieniowe.

## Wyniki badań

### Analiza składu fazowego

Na rys. 3 przedstawiono przykładowe dyfraktogramy spieków z azotku krzemu, otrzymanych w temperaturze 1550°C i 1700°C. Analiza składu fazowego wykazała obecność fazy  $\alpha$  Si $_3$ N $_4$  oraz  $\beta$  Si $_3$ N $_4$ . Na dyfraktogramach nie było widać refleksów pochodzących od aktywatorów spiekania. Ilość faz  $\alpha$  i  $\beta$  w próbkach zmienia się w zależności od temperatury spiekania.

Skład fazowy oraz udział fazy  $\beta$  w azotku krzemu w całym przekroju temperatury optymalizacji spiekania przedstawiono w tabl. I.



Rys. 3. Analiza składu fazowego próbek (Si $_3$ N $_4$ -Al $_2$ O $_3$ -Y $_2$ O $_3$ )

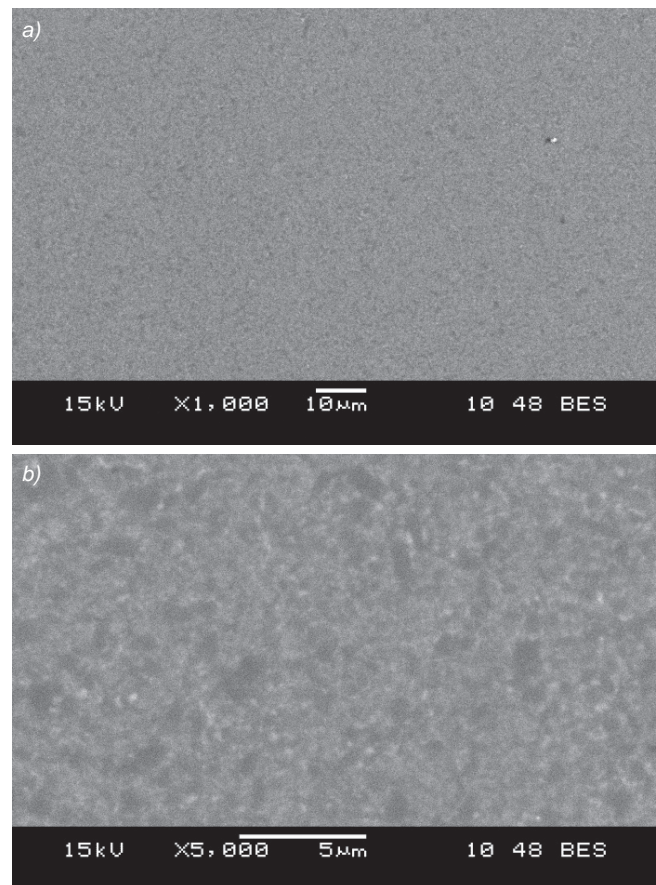
TABLICA I. Skład fazowy spieków na bazie Si $_3$ N $_4$

Próbka	Skład fazowy [% wag.]	
	$\alpha$ Si $_3$ N $_4$	$\beta$ Si $_3$ N $_4$
1550°C/4'	82	18
1600°C/4'	75	25
1650°C/4'	65	35
1700°C/4'	39	61
1700°C/15'	11	89

Udział fazy  $\beta$  Si $_3$ N $_4$  w materiale zmienia się od 18% do 89% wraz ze wzrostem temperatury i z wydłużaniem czasu spiekania. Przemiana  $\alpha \rightarrow \beta$  jest zjawiskiem zachodzącym zazwyczaj w temperaturze powyżej 1400°C, korzystnie wpływającym na jednorodność mikrostruktury i właściwości mechaniczne materiału (np. odporność na pękanie czy twardość) [7, 8].

### Mikrostruktura spieków

Mikrostrukturę przedstawiono na rys. 4. Ziarna Si $_3$ N $_4$  w spiekach azotku krzemu są słabo widoczne, ponieważ mają niewielkie rozmiary. Mimo to można stwierdzić, że materiał jest bardzo dobrze zagęszczony. Na obrazach nie jest widoczna porowatość otwarta w materiale.



Rys. 4. Mikrostruktura spieków otrzymanych metodą SPS (1650°C/4'/63 MPa)

### Wybrane właściwości fizyczne i mechaniczne

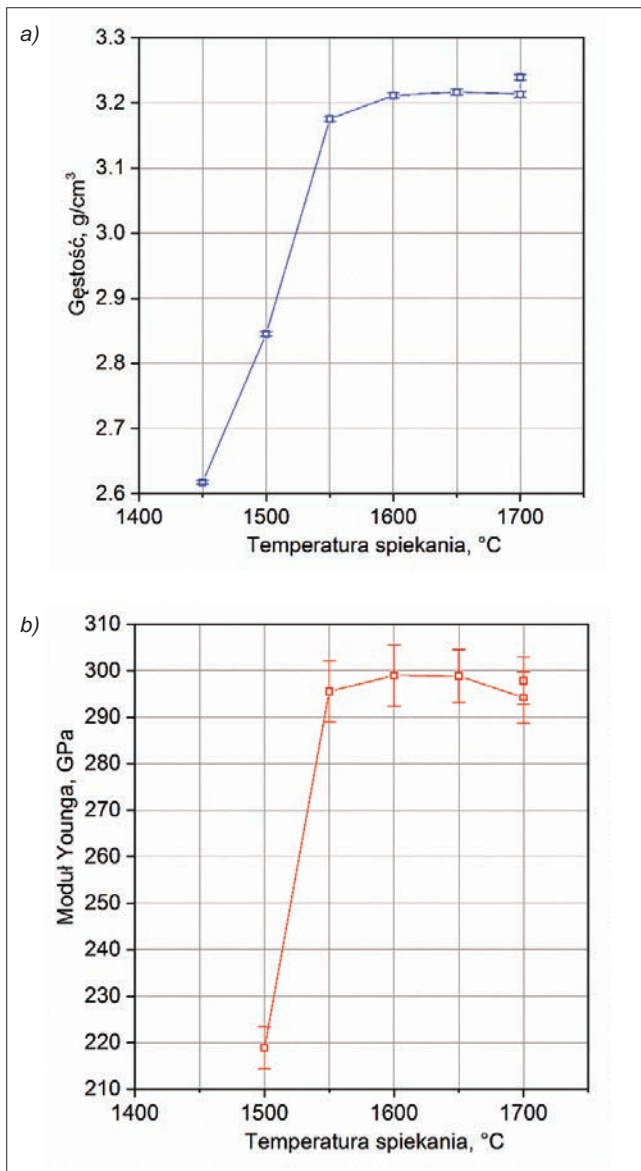
Wyniki pomiarów wybranych właściwości fizycznych i mechanicznych spieków z azotku krzemu, otrzymanych metodą SPS w różnej temperaturze, przedstawiono w tabl. II. Analiza gęstości i modułu sprężystości spieków potwierdza pozytywny wpływ ciśnienia (63 MPa) i prądu impulsowego. W ramach poprzednich badań autora publikacji [7] materiał Si $_3$ N $_4$  otrzymano na drodze spiekania swobodnego w temperaturze 1680°C przez 60 min (czas wytrzymania w temperaturze spiekania). Maksymalna gęstość spieku, jaką udało się wtedy uzyskać, oraz moduł Younga wyniosły odpowiednio 3 g/cm $^3$  i 241 GPa. Dla porównania: przy spiekaniu metodą SPS już w temperaturze 1550°C gęstość była wyższa i wyniosła 3,18 g/cm $^3$ . Proces spiekania Si $_3$ N $_4$  metodą SPS optymalizowano pod kątem zapewnienia najwyższych wartości gęstości i modułu Younga (rys. 5).

TABLICA II. Wybrane właściwości materiałów na bazie  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 

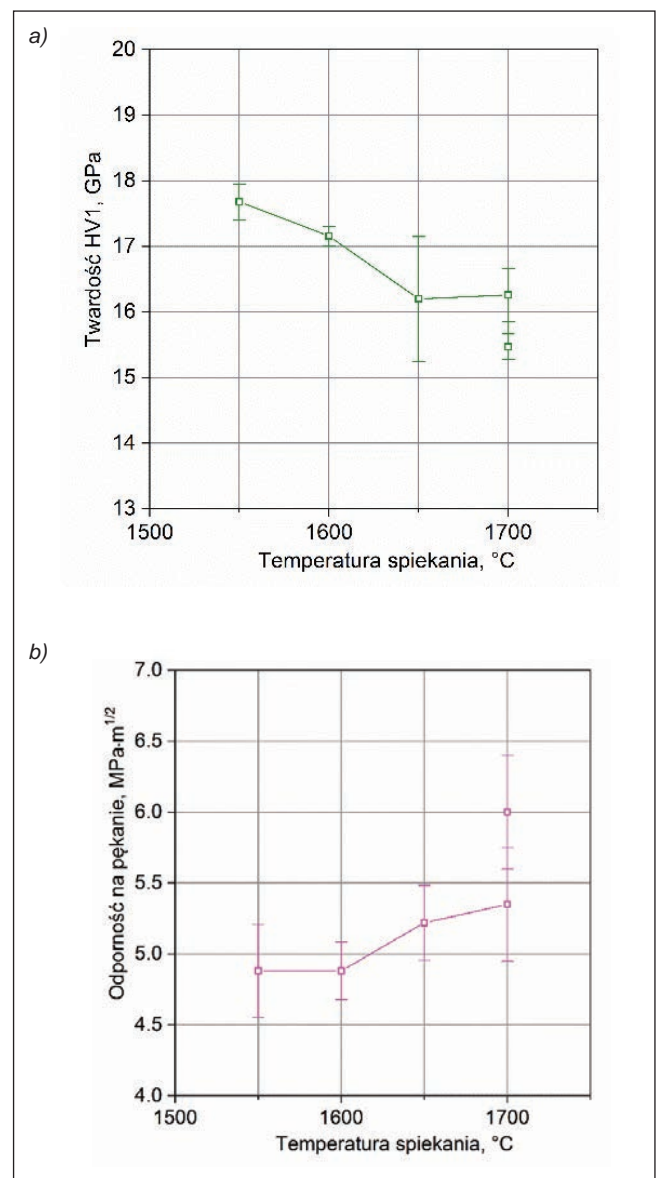
Próbka	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Moduł Younga $E$ [GPa]	Twardość $HV$ [GPa]	Odporność na pękanie $K_{IC}HV$ [MPa·m <sup>1/2</sup> ]
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$				
1450°C/4'	2,62 ±0,01	–	–	–
1500°C/4'	2,85 ±0,01	219 ±2	–	–
1550°C/4'	3,18 ±0,01	296 ±6	17,6 ±0,3	4,9 ±0,2
1600°C/4'	3,21 ±0,01	299 ±7	17,2 ±0,1	4,9 ±0,2
1650°C/4'	3,22 ±0,01	299 ±6	16,2 ±0,9	5,2 ±0,1
1700°C/4'	3,21 ±0,01	294 ±6	16,3 ±0,4	5,4 ±0,2
1700°C/15'	3,24 ±0,01	298 ±5	15,4 ±0,2	6,0 ±0,2

Wyraźny jest wzrost gęstości i modułu Younga spieków wraz ze wzrostem temperatury. Proces optymalizacji przebiegał do temperatury 1700°C, w której wydłużono czas wytrzymania w temperaturze spiekania z 4 do 15 min. Wydłużenie czasu spiekania spowodowało dodatkowe zagęszczenie spieku i wzrost jego modułu sprężystości.

Najwyższą twardość miał spiek otrzymany w temperaturze 1550°C (rys. 5a), a najlepszą odpornością na pękanie powierzchniowe – spiek otrzymany w temperaturze 1700°C w czasie wytrzymania 15 min (rys. 5b).



Rys. 5. Optymalizacja procesu spiekania materiału  $\text{Si}_3\text{N}_4$  metodą SPS: a) gęstość, b) moduł Younga



Rys. 6. Wybrane właściwości mechaniczne spieku  $\text{Si}_3\text{N}_4$  otrzymanego metodą SPS: a) twardość, b) odporność na pękanie powierzchniowe

Twardość spieku  $\text{Si}_3\text{N}_4$  spada wraz ze wzrostem temperatury spiekania, natomiast odporność na pękanie powierzchniowe rośnie. Zmiany te są spowodowane zmianami w składzie fazowym (transformacją  $\alpha \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta \text{Si}_3\text{N}_4$ ) i mikrostrukturze spiekanego materiału – następuje rozrost ziarna związany ze wzrostem temperatury i wydłużeniem czasu spiekania. Uzyskano materiał o podwyższonej gęstości i odporności na pękanie.

Przeprowadzone badania wskazały na duży potencjał aplikacyjny materiałów z azotku krzemu. Otrzymany kompozyt charakteryzuje się odpornością na pękanie na poziomie  $K_{IC}HV$  6 MPa·m<sup>1/2</sup>. Atrakcyjna wydaje się zwłaszcza możliwość wykorzystania tego typu materiałów do produkcji ostrzy skrawających

## Wnioski

- Wykazano, że stopień przemiany fazowej  $\alpha \text{Si}_3\text{N}_4$  w  $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$  rośnie wraz ze wzrostem temperatury i wydłużaniem czasu spiekania i osiąga maksymalnie 71% dla rozpatrywanych parametrów procesu. Dzięki przemianie fazowej odporność na pękanie zwiększyła się od 4,9 do 6 MPa·m<sup>1/2</sup>.

- Dzięki zastosowaniu metody SPS można znacząco skrócić czas oraz obniżyć temperaturę spiekania materiału, co może przynieść wymierne korzyści ekonomiczne. Przykładowo, do otrzymania ceramiki na bazie  $\text{Si}_3\text{N}_4$  metodą spiekania swobodnego wymagana jest temperatura  $1680^\circ\text{C}$ , a całkowity czas procesu – włączając etapy nagrzewania, spiekania oraz chłodzenia wsadu i pieca – wynosi do kilkunastu godzin, podczas gdy w przypadku metody SPS spiekanie zachodzi już w temperaturze  $1550^\circ\text{C}$ , a całkowity czas procesu wynosi zaledwie kilkadziesiąt minut. Oczywiście należy wziąć pod uwagę, że wsad w procesach spiekania swobodnego jest zazwyczaj dużo większy/liczniejszy niż w procesach SPS, więc jednostkowy koszt spieku jest stosunkowo niski. W wielu sytuacjach konieczne jest szybkie uzyskanie niewielkich elementów – wtedy metoda SPS jest efektywniejsza.

- Otrzymane spieki o osnowie z azotku krzemu, które charakteryzują się wysokim stopniem zagęszczenia oraz dobrymi właściwościami mechanicznymi, są przydatne zwłaszcza do produkcji ostrzy skrawających przeznaczonych do wymagającej obróbki trudno obrabialnych superstopów, takich jak Inconel. Z takiej ceramiki można również wytwarzać odporne na zużycie, niewielkie elementy maszyn i urządzeń, np. łożyska kulowe czy wkładki do matryc, polepszające ich żywotność.

#### Podziękowanie

Pracę sfinansowano częściowo ze środków na działalność statutową Sieci Badawczej Łukasiewicz

– Instytutu Zaawansowanych Technologii Wytwarzania oraz częściowo ze środków projektu DURACER, zatytułowanego „Kompozyty ceramiczne umacniane cząstkami supertwardymi na narzędzia skrawające o wysokiej odporności na ścieranie”, współfinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach programu M-ERA.NET (umowa nr M-ERA.NET2/2017/1/2018).

#### LITERATURA

- [1] Qadir A., Fogarassy Z., Horváth Z.E., Balazsib K., Balazsi C. “Effect of the oxidization of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  powder on the microstructural and mechanical properties of hot isostatic pressed silicon nitride”. *Ceramics International*. 44 (2018): 14601–14609.
- [2] Pelleg J. “Diffusion in  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ”. In: *Diffusion in Ceramics*. January 2016, DOI: 10.1007/978-3-319-18437-1\_15.
- [3] Mengyong S., Qinggang L., Shifeng H., Xin C. “The densification of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics using different additives via microwave sintering”. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 122, 10 (2014): 914–916.
- [4] Ratzker B., Sokol M., Kalabukhov S., Frage N. “High-pressure spark plasma sintering of silicon nitride with LiF additive”. *Journal of the European Ceramic Society*. 38, 4 (2018): 1271–1277.
- [5] Huang J.-L., Nayak P.K. “Strengthening alumina ceramic matrix nanocomposites using spark plasma sintering”. *Advances in Ceramic Matrix Composites*. (2014): 218–234.
- [6] European Standard EN 623-2, Advanced Technical Ceramics – Monolithic Ceramics – General and Textural Properties – Part 2 – Determination of Density and Porosity.
- [7] Wyżga P., Mashimo T., Yoshiasa A., Jaworska L., Klimczyk P. “The effect of high-energy methods of forming on the sintering behaviour and properties of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based materials”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 80 (2019): 277–285.
- [8] Hampshire S. “Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties”. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 24, 1 (2007): 43–50. ■