

УДК 547.245:541.64

КОМПОЗИТЫ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$, ПОЛУЧЕННЫЕ ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ ПОРОШКОВ НИТРИДА КРЕМНИЯ И ТИТАНА

© 2020 г. А. С. Лысенков^{1, *}, К. А. Ким¹, Ю. Ф. Каргин¹, М. Г. Фролова¹, Д. Д. Титов¹, С. Н. Ивичева¹, Н. А. Овсянников¹, А. А. Коновалов¹, С. Н. Перевислов²

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: toxa55@bk.ru

Поступила в редакцию 03.04.2019 г.

После доработки 02.07.2019 г.

Принята к публикации 09.07.2019 г.

Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ получены методом горячего прессования при 1600–1800°C в среде азота из смесей порошков нитрида кремния и металлического титана. Изучено влияние содержания и морфологии частиц металлического Ti в шихте и условий синтеза на микроструктуру, фазовый состав, механическую прочность образцов керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$. Установлено, что в процессе спекания происходит полное азотирование титана с образованием нестехиометрического нитрида титана состава $\text{TiN}_{0.9}$. Образцы композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$, полученные из шихты, содержащей 5–30% Ti, имеют плотность 3.02–3.41 г/см³, водопоглощение 0.01–0.14%, открытую пористость 0.03–0.44% и прочность при изгибе от 250 до 584 МПа. Показано, что керамика $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ со спекающей добавкой алюминатов кальция характеризуется плотным срастанием кристаллитов нитрида кремния, что обеспечивает увеличение прочности образцов, при этом высокие значения электропроводности наблюдаются у образцов, содержащих 25–30% TiN.

Ключевые слова: керамические композиты, нитрид кремния, нитрид титана, прочность, электропроводность

DOI: 10.31857/S0002337X20030112

ВВЕДЕНИЕ

Композиты на основе нитридов кремния и титана привлекают к себе внимание возможностью реализации хороших физико-механических и физико-химических свойств [1–4]. Высокая твердость нанодисперсных кристаллических пленок на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ сопоставима с твердостью алмаза. Композиты системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ могут быть получены из высокодисперсных порошков при температурах 1500–1900°C и высоких (до 4 ГПа) давлениях с использованием спекающих добавок $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [5]. В литературе имеются сведения о различных способах получения композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$, в том числе с использованием TiSi_2 [6] или модифицированных золь-гель-методом порошков Si_3N_4 наночастицами TiO_2 с последующим их азотированием [7–15]. При этом использование в качестве исходного компонента металлического титана представлено в единственной публикации по искровому плазменному спеканию смесей порошков Si_3N_4 и Ti [16]. Экспериментальные данные по изучению

процессов азотирования титана, в том числе кинетике высокотемпературного азотирования в интервале температур 1300–2100°C, представлены в работах [17–20].

В данной работе композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ получали горячим прессованием в среде азота смесей порошков Si_3N_4 и металлического титана, совмещенным с реакцией азотирования Ti с образованием TiN.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiN}$ в качестве исходных компонентов использовали коммерческий порошок нитрида кремния (ООО “Плазмотерм”, содержание $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 95.0%, N_2 – 39%, основные примеси: Fe – 0.04%, O_2 – 0.6%), порошки титана, полученные плазмохимическим методом в ИМЕТ РАН (далее обозначение Ti-И) и магнийтермическим методом (АО “Полема”, обозначение Ti-П). На СЭМ-снимках видно (рис. 1), что порошки титана, по-

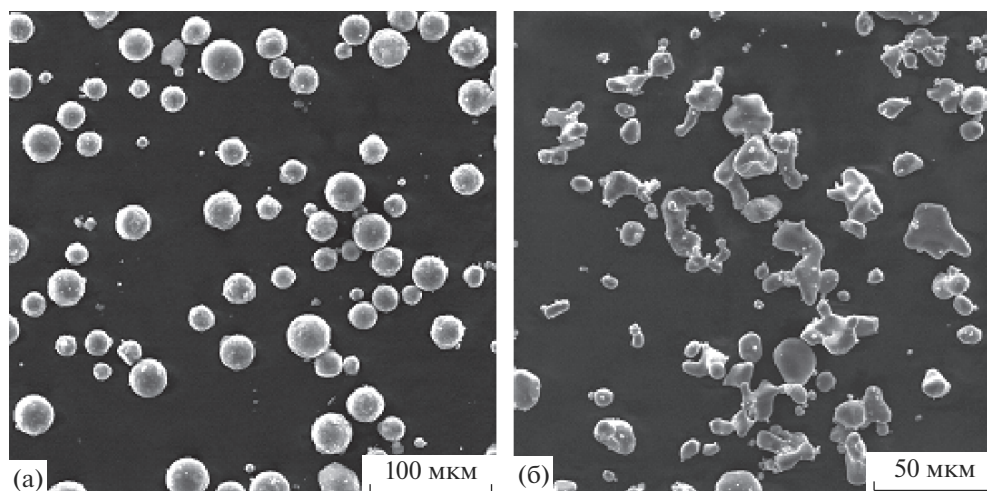


Рис. 1. СЭМ-изображение порошков титана, полученных плазмохимическим (Ti-I) (а), магнийтермическим (Ti-II) (б) методами.

лученные разными методами, существенно отличаются морфологией и распределением частиц по размерам. Частицы порошков титана, синтезированные плазмохимическим методом, имеют преимущественно сферическую форму (диаметр 3–35 мкм), а полученные магнийтермическим методом представляют собой округлые сростки неправильной формы (размер 5–60 мкм).

Спекание керамики Si_3N_4 с добавками порошков титана (Ti-I и Ti-II) проводили в прессе горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology Inc.) в течение 1–2 ч в среде азота в интервале температур 1600–1800°C при одноосном давлении прессования до 30 МПа. Использовали пресс-формы из графита МПГ-7.

Для идентификации фазового и химического состава исходных порошков и полученных керамических образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометр XRD 6000 Shimadzu, CuK_α -излучение, $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$), локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА, электронный микроскоп Quanta 200, оснащенный рентгеновским микроанализатором EDAX). Микроструктуру и морфологические особенности образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, электронный микроскоп Quanta 200).

Для спекания образцов керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ в прессе горячего прессования шихту готовили следующим образом. Порошок нитрида кремния смешивали с 10 мас. % спекающей добавкой алюминатов кальция эвтектического состава (с температурой плавления $t_{\text{эвт}} = 1597^\circ\text{C}$), обеспечивающей максимальное уплотнение композиционного материала при относительно низких температурах обжига. Затем к полученной смеси добавляли 5, 10, 15, 20 и 30 мас. % порошка

металлического титана (Ti-II или Ti-I). Шихту смешивали в течение 40 мин в планетарной мельнице с добавлением изопропилового спирта, высушивали и протирали через сито. Из полученной шихты формовали методом полусухого прессования диски диаметром 25 мм, массой 8 г. Затем диски (сырцы) помещали в пресс-формы из графита и обжигали методом горячего прессования в токе азота. В процессе нагревания к заготовке прикладывали удельное давление 5 МПа, которое поддерживали до температуры изотермической выдержки. При достижении температуры 1650°C давление увеличивали до 30 МПа и проводили изотермическую выдержку в течение 60 мин. При выборе условий проведения эксперимента учитывали установленный в [19] двухстадийный характер процесса азотирования титана. Таким образом, процессы уплотнения композиционного материала и азотирования титана протекают одновременно в интервале температур 1000–1650°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучено влияние содержания титана в исходной шихте и условий синтеза на микроструктуру, фазовый состав и механическую прочность горячепрессованных образцов керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$. По данным РФА, все полученные образцы состоят из двух компонентов – нитрида кремния и нитрида титана (рис. 2). При этом присутствуют обе модификации нитрида кремния: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (пр. гр. $P31c$, карточка PDF [83-0700]) и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (пр. гр. $P6_3/m$, карточка PDF [83-0701]). Положение дифракционных максимумов нитрида титана на рентгенограммах свидетельствует об образовании фазы нестехиометрического состава $\text{TiN}_{0,9}$ (пр. гр. $Fm3m$, карточка PDF [71-0299]).

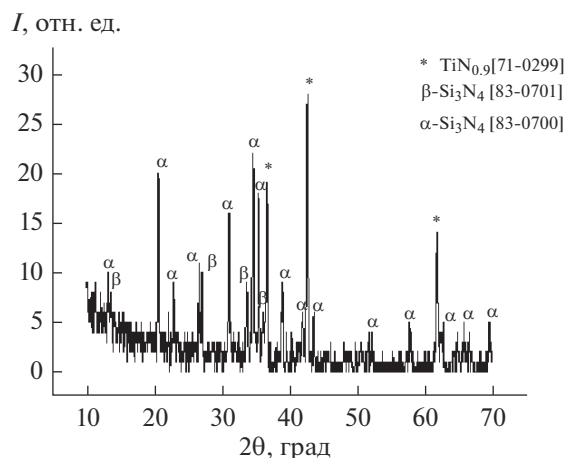


Рис. 2. Дифрактограмма композита $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ (20% Ti-I).

Присутствие алюминатов кальция не обнаружено, так как образующийся при плавлении эвтектический расплав активно взаимодействует с нитридом кремния с образованием $\alpha\text{-Ca-сиалона}$ (его рентгенограмма практически совпадает с рентгенограммой $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$) и способствует уплотнению композитов по методу жидкофазного спекания. На рентгенограммах полученных композитов не выявлено также дифракционных максимумов исходного металлического титана, что говорит о полноте протекания реакции азотирования с образованием фазы нитрида титана ($2\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN}$).

На рис. 3 наблюдается достаточно равномерное распределение частиц образующегося нитрида титана в матрице нитрида кремния и отсутствие их взаимодействия с матрицей. В областях формирования нитрида титана наблюдаются пустоты (поры), что, по-видимому, является след-

ствием более высокой плотности TiN (5.44 г/см^3) относительно Ti (4.54 г/см^3).

Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, полученные из смесей, содержащих 5–30 мас. % Ti (И или П), характеризуются следующими свойствами (табл. 1): плотность $3.14\text{--}3.41 \text{ г/см}^3$ (И) или $3.02\text{--}3.38 \text{ г/см}^3$ (П), водопоглощение $0.01\text{--}0.14\%$ (И) или $0.02\text{--}0.04\%$ (П), открытая пористость $0.03\text{--}0.44\%$ (И) или $0.07\text{--}0.16\%$ (П) и прочность при изгибе от 365 до 524 МПа (И) или от 250 до 584 МПа (П). Наилучшее сочетание свойств демонстрируют образцы, полученные из шихты, содержащей 10 мас. % Ti -И: прочность при изгибе 524 МПа, плотность 3.27 г/см^3 , открытая пористость 0.03% .

При тестировании образцов на наличие электропроводности (двухзондовым методом) установлено, что композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, полученные из шихты, содержащей 5, 10, 15 мас. % Ti (И и П), имеют высокие значения электрического сопротивления (очевидно, отвечающего электропроводности нитрида кремния). Образцы, полученные из шихты, содержащей 20 мас. % Ti , характеризуются неоднородной объемной проводимостью (имеются участки как с высокой, так и с низкой проводимостью). Образцы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, полученные из шихты, содержащей 30 мас. % Ti (И и П), являются проводниками (т.е. в них из контактирующих металлических частиц формируется сплошной токопроводящий (перколяционный) кластер).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ получены методом горячего прессования при 1650°C в среде азота из смесей порошков нитрида кремния и металлического титана со спекающей добавкой алюминатов кальция. Изучено влияние содержания и морфологии частиц металлического Ti и условий синтеза на микроструктуру, фазовый со-

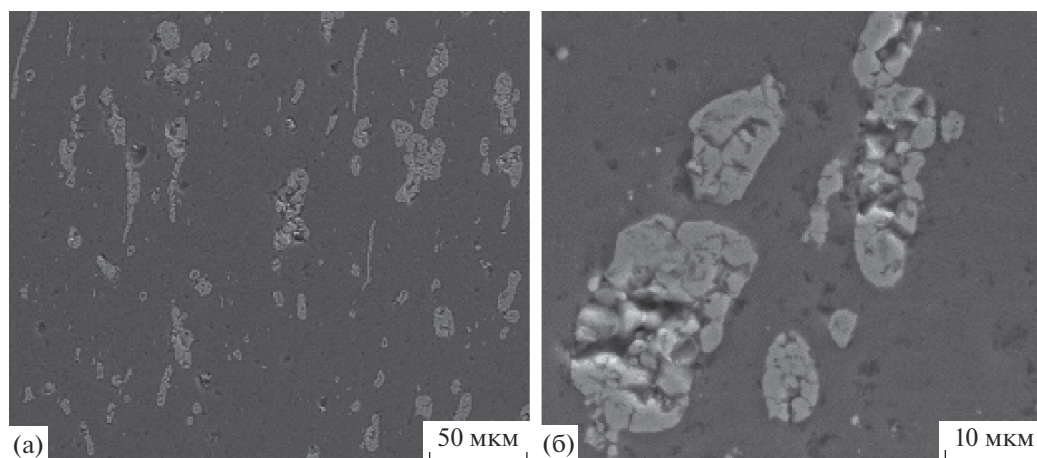


Рис. 3. Распределение частиц TiN в матрице Si_3N_4 .

Таблица 1. Свойства композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$

Содержание титана, мас. %	Температура обжига, °С; время обжига, ч	Плотность, г/см ³	Водопоглощение, %	П _{отк} , %	Прочность, МПа	Микротвердость, ГПа	Электропроводность
15% И	1650, 1 1700, 3	3.16	0.14	0.44	437	20.5	Нет: $R_{\text{пов}} > 10 \text{ МОм}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$ $R_{\text{пов}} = 1\text{--}10 \text{ Ом}$, $R_{\text{об}} = 1\text{--}10 \text{ Ом}$
5% И	1650, 1	3.14	0.05	0.16		18.9	Нет: $R_{\text{пов}} > 10 \text{ МОм}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$
10% И	1650, 1	3.27	0.01	0.03	524	21.6	Нет: $R_{\text{пов}} > 10 \text{ МОм}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$
20% И	1650, 1	3.39	0.09	0.31	365	22.5	Нет: $R_{\text{пов}} > 10 \text{ МОм}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$
30% И	1650, 1 1700, 3	3.41	0.01	0.03	365	20.7	Нет: $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$ Есть ($R_{\text{об}} < 1 \text{ Ом}$)
5% П	1650, 1	3.02	0.03	0.09	584	23.4	Нет: $R_{\text{пов}} > 10 \text{ МОм}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$
10% П	1650, 1	3.12	0.04	0.13	319	23.4	Нет: $R_{\text{пов}} > 10 \text{ МОм}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$
20% П	1650, 1	2.97	0.02	0.07	250	21.0	Неравномерно: участки $R_{\text{пов}} \ll 1 \text{ Ом}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$
30% П	1650, 1	3.38	0.04	0.16	343	21.9	$R_{\text{пов}} = 1\text{--}10 \text{ Ом}$, $R_{\text{об}} = 1\text{--}10 \text{ Ом}$ (и участки с $R > 1 \text{ МОм}$)
20% П	1700, 1	3.34	0.04	0.15	360	20.9	Неравномерно: участки $R_{\text{пов}} \ll 1 \text{ Ом}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$
30% П	1700, 1 1700, 3	3.43	0.04	0.16	367	19.3	Неравномерно: $R_{\text{об}} = 1\text{--}100 \text{ Ом}$ $R_{\text{об}} \ll 1 \text{ Ом}$
0%	1650, 1						Нет: $R_{\text{пов}} > 10 \text{ МОм}$, $R_{\text{об}} > 10 \text{ МОм}$

став, механическую прочность керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$. Установлено, что в процессе спекания при температуре 1650°C происходит полное азотирование титана с образованием нестехиометрического нитрида титана состава $\text{TiN}_{0.9}$. Образцы композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, полученные из шихты, содержащей 5–30% Ti, имеют плотность 3.02–3.41 г/см³, водопоглощение 0.01–0.14%, открытую пористость 0.03–0.44% и прочность при изгибе от 250 до 584 МПа. Показано, что керамика $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ со спекающей добавкой алю-

минатов кальция характеризуется плотным срастанием кристаллитов нитрида кремния, что обеспечивает увеличение прочности образцов, при этом высокие значения электропроводности наблюдаются у образцов, содержащих 25–30% TiN.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00 при финансовой поддержке Программы № 35 фундаментальных исследований Прези-

диума РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bellosi A., Guicciardi S., Tampieri A.* Development and Characterization of Electroconductive Si_3N_4 -TiN Composite // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1992. V. 9. № 2. P. 83–93.
[https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90049-J](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90049-J)
2. *Bracisiewicz M., Medri V., Bellosi A.* Factors Inducing Degradation of Properties after Long Term Oxidation of Si_3N_4 -TiN Electroconductive Composites // *Appl. Surf. Sci.* 2002. V. 202. № 3–4. P. 39–149.
[https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(02\)00498-1](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(02)00498-1)
3. *Zivkovic Lj., Nikolic Z., Boskovic S., Miljkovic M.* Microstructural Characterization and Computer Simulation of Conductivity in Si_3N_4 -TiN Composites // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 373. № 1–2. P. 231–236.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.036>
4. *Martin C., Cales B., Vivier P., Mathieu P.* Electrical Discharge Machinable Ceramic Composites // *Mater. Sci. Eng.: A.* 1989. V. 109. P. 351–356.
[https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90614-X](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90614-X)
5. *Урбанович В.С., Чуевский А.В., Влajic M., Krstic V.D., Турбинский С.С., Янушкевич К.И.* Рентгенофазовый анализ композитов на основе нитридов кремния и титана, спеченных при высоких давлениях // Сб. докл. ФТТП-2005. БелАН. 2005. С. 454–456.
6. *Borodianska H., Krushinskaya L., Makarenko G., Sakka Y., Uvarova I., Vasyilkiv O.* Si_3N_4 -TiN Nanocomposite by Nitration of TiSi_2 and Consolidation by Hot Pressing and Spark Plasma Sintering // *J. Nanosci Nanotechnol.* 2009. V. 9. № 11. P. 6381–6389.
<https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1344>
7. *Kawano S., Tsukurimichi K., Takahashi J., Shimada S.* Preparation of Nano-Sized TiN Coated α - Si_3N_4 Particles // *J. Mater. Chem.* 2001. V. 11. № 10. P. 2625–2628.
<https://doi.org/10.1039/B102794H>
8. *Kawano S., Tsukurimichi K., Takahashi J., Shimada S.* Highly Electroconductive TiN/ Si_3N_4 Composite Ceramics Fabricated by Spark Plasma Sintering of Si_3N_4 Particles with a Nano-Sized TiN Coating // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. № 2. P. 361–365.
<https://doi.org/10.1039/B107058B>
9. *Zheng S., Gao L., Watanabe H., Meguro T.* Improving the Microstructure of Si_3N_4 -TiN Composites Using Various PEIs to Disperse Raw TiO_2 Powder // *Ceram. Int.* 2007. V. 33. № 3. P. 355–359.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.003>
10. *Duan R.-G., Roebben G., Van der Biest O.* TiO_2 Additives for in Situ Formation of Toughened Silicon Nitride-Based Composites // *Mater. Lett.* 2003. V. 57. № 26–27. P. 4156–4161.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00282-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00282-9)
11. *Duan R.-G., Roebben G., Vleugels J.* Effect of TiX (X = C, N, O) Additives on Microstructure and Properties of Silicon Nitride Based Ceramics // *Scripta Mater.* 2005. V. 53. № 6. P. 669–673. 2005.05.024.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat>
12. *Krnel K., Maglica A., Kosma T.* β -SiAlON/TiN Nanocomposites Prepared from TiO_2 -Coated Si_3N_4 Powder // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 5. P. 953–957.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.021>
13. *Maglica A., Krnel K., Kosmac T.* Preparation of Si_3N_4 -TiN Ceramic Composites (Priprava keramernih kompozitov na osnovi Si_3N_4 -TiN) // *Mater. Tehnol.* 2010. V. 44. № 1. P. 31–35.
14. *Kawano S., Takahashi J., Shimada S.* Spark Plasma Sintering of Nano-Sized TiN Prepared from TiO_2 by Controlled Hydrolysis of TiCl_4 and $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ Solution // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. № 9. P. 1609–1611.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03524.x>
15. *Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Лысенков А.С., Овсянников Н.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А.* Композиты Si_3N_4 /TiN, полученные из порошков Si_3N_4 , модифицированных TiO_2 // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1017–1022.
<https://doi.org/10.1134/S0020168512090087>
16. *Ahmad N., Sueyoshi H.* Properties of Si_3N_4 -TiN Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering by Using a Mixture of Si_3N_4 and Ti Powders // *Ceram. Int.* 2010. V. 36. № 2. P. 491–496.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.09.029>
17. *Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Получение монолитного нитрида титана // Перспективные материалы. 2008. № 1. С. 56–59.
18. *Kuznetsov K.B.* Study of Phase Composition of Compact Ceramics Based on Titanium Nitride // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. № 15. P. 1443–1446.
<https://doi.org/10.1134/S002016851515011X>
19. *Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Zufman В.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Канныкин С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Кинетика высокотемпературной нитридации титана // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1306–1310.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16120058>
20. *Кузнецов К.Б., Шокодько А.В., Ашмарин А.А., Огарков А.И., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Одностадийный процесс синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы // Перспективные материалы. 2015. № 2. С. 70–78.