

УДК 547.245:541.64

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

© 2023 г. К. А. Ким¹, *, А. С. Лысенков¹, М. Г. Фролова¹, Ю. Ф. Каргин¹¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

*e-mail: const552@gmail.com

Поступила в редакцию 06.04.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 16.06.2023 г.

Методом горячего прессования в атмосфере азота с использованием высокодисперсных порошков Si_3N_4 , Ti и спекающей добавки $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ получены и исследованы керамические композиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$. Установлено, что в ходе горячего прессования происходит азотирование титана с образованием нитрида титана состава $\text{TiN}_{0.9}$. В результате взаимодействия нитрида кремния и спекающей добавки образуется $\text{Ca}-\alpha\text{-SiAlON}$ состава $\text{Ca}_{0.67}(\text{Si}_{10}\text{Al}_2)(\text{N}_{15.3}\text{O}_{0.7})$. Кроме основных фаз, регистрируется присутствие алюмосиликата кальция состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. При росте концентрации нитрида титана в композитах, полученных при температуре 1650°C , увеличиваются плотность и микротвердость по Виккерсу: с 3.18 ± 0.03 до 4.33 ± 0.03 г/см³ и с 17 ± 1.1 до 29.4 ± 0.9 ГПа соответственно.

Ключевые слова: керамические композиты, нитрид титана, нитрид кремния, сиалоны, микротвердость, фазовый анализ

DOI: 10.31857/S0002337X23090063, EDN: XRNGSJ

ВВЕДЕНИЕ

Керамика нитрида кремния обладает рядом характеристик, благодаря которым керамические детали активно применяются в современной технике. К преимуществам нитрида кремния относят сочетание относительно невысоких плотности и температурного коэффициента линейного расширения, высоких твердости и химической устойчивости [1–6]. В работах [7–12] исследованы композиты на основе нитридов кремния и титана, которые обладают электропроводностью, что является главным условием обработки изделий методом электроэрозионной резки.

Современные технологии позволяют получать композиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ методами искрового плазменного спекания или горячего прессования (ГП) с использованием высокодисперсных порошков нитридов кремния и титана [13, 14]. Известны работы, в которых композиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ получены методами азотирования металлического титана и оксида титана в атмосфере азота либо аммиака методом ГП до 1850°C при давлении до 30 МПа [15–19]. В частности, в работе [20] проводились исследования по взаимному растворению безоксидных фаз $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и TiN при температуре 1800°C и давлении 170 МПа. Вероятно, есть возможность получения твердых растворов путем внедрения атомов титана в решетку нитрида кремния и наоборот.

Целью данной работы является получение керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ методом ГП в атмосфере азота с использованием металлического титана и исследование влияния концентрации образующегося TiN на фазовый состав и механические свойства керамики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В качестве исходных компонентов для синтеза композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ использовали порошки высокочистого нитрида кремния с содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ не менее 95% (Ube Industries, Токио, Япония, марка SN-E10) и титана, полученного методом плазмохимического синтеза (ИМЕТ РАН). В качестве спекающей добавки использовали эвтектическую смесь алюминатов кальция (58 мас. % CaO + 42 мас. % Al_2O_3) с температурой плавления $t_{\text{пл}} = 1371^\circ\text{C}$ [21].

СЭМ-изображения порошков нитрида кремния и металлического титана представлены на рис. 1. Видно, что порошок нитрида кремния представляет собой агломераты произвольной формы, состоящие из зерен с размерами 70–250 нм. Порошок металлического титана представлен частицами с размерами 1–10 мкм.

Для получения керамических образцов исходные порошки нитрида кремния, алюминатов

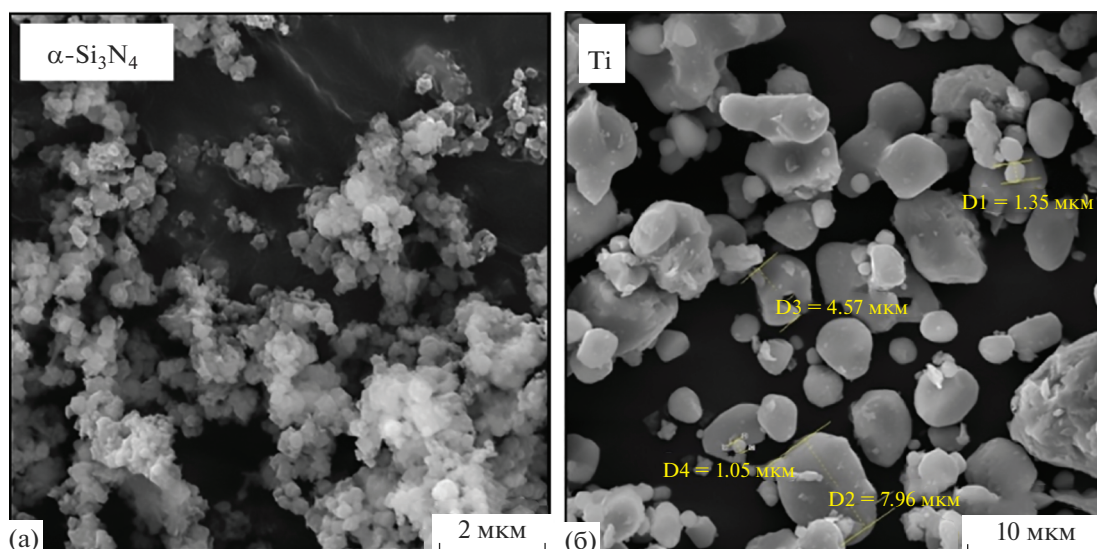


Рис. 1. СЭМ-изображения порошков α - Si_3N_4 (Ube Industries) и Ti (ИМЕТ РАН).

кальция и титана смешивали в планетарной мельнице Pulverisette 5 (Fritsch GmbH) в тефлоновых барабанах в среде изопропанола в течение 1 ч, в качестве мелющих тел использовали шары из диоксида циркония. Содержание металлического титана в исходной смеси составляло 5–50 мас. % от массы порошков нитрида кремния с 10 мас. % спекающей добавки алюминатов кальция. Конкретные составы исследуемых смесей порошков и их маркировка указаны в табл. 1. Полученные суспензии высушивали при 90°C , затем гранулировали через сито 0063 и прессовали методом полусухого прессования при давлении 30 МПа. Порошковые заготовки обжигали методом ГП в интервале температур 1650 – 1700°C в атмосфере азота при давлении 30 МПа с изотермической выдержкой 1 ч. Скорость нагревания составляла $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Методы исследования. Обжиг керамики проводили методом ГП с использованием печи Thermal Technology HP20-3560-20 в графитовых пресс-формах. Плотность керамических композитов измеряли методом гидростатического взвешивания с

использованием высокоточных весов с точностью 0.0001 г в дистиллированной воде при температуре 25°C . Рентгенофазовый анализ полученных образцов проводили с использованием дифрактометра XRD ДРОН-3 (излучение CoK_α , $\lambda = 1.79020$ Å, скорость сканирования $2\theta = 2$ град/мин). Для идентификации фаз использовали базы данных PDF-2, JCPDS-ICDD 2012. Микротвердость по Виккерсу определяли с помощью микротвердомера Microhardness Tester 401/402 MVD Shanghai при нагрузке 981 мН. Микроструктуру керамики изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе SEM, Tescan Vega II SBN.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены рентгенограммы керамических образцов ST25, ST215 и ST230; кроме основных фаз α - Si_3N_4 и TiN, регистрируется присутствие алюмосиликата кальция состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, что свидетельствует об окислении нитрида кремния оксидным расплавом и взаимодействии ок-

Таблица 1. Исходные смеси порошков и содержание TiN в композите $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

Образец	α - Si_3N_4 + 10 мас. % $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, мас. %	Ti, мас. %	TiN _{0,9} , мас. %
ST25	95	5	6.31
ST210	90	10	12.63
ST215	85	15	18.94
ST230	70	30	37.89
ST240	60	40	50.52
ST250	50	50	63.15

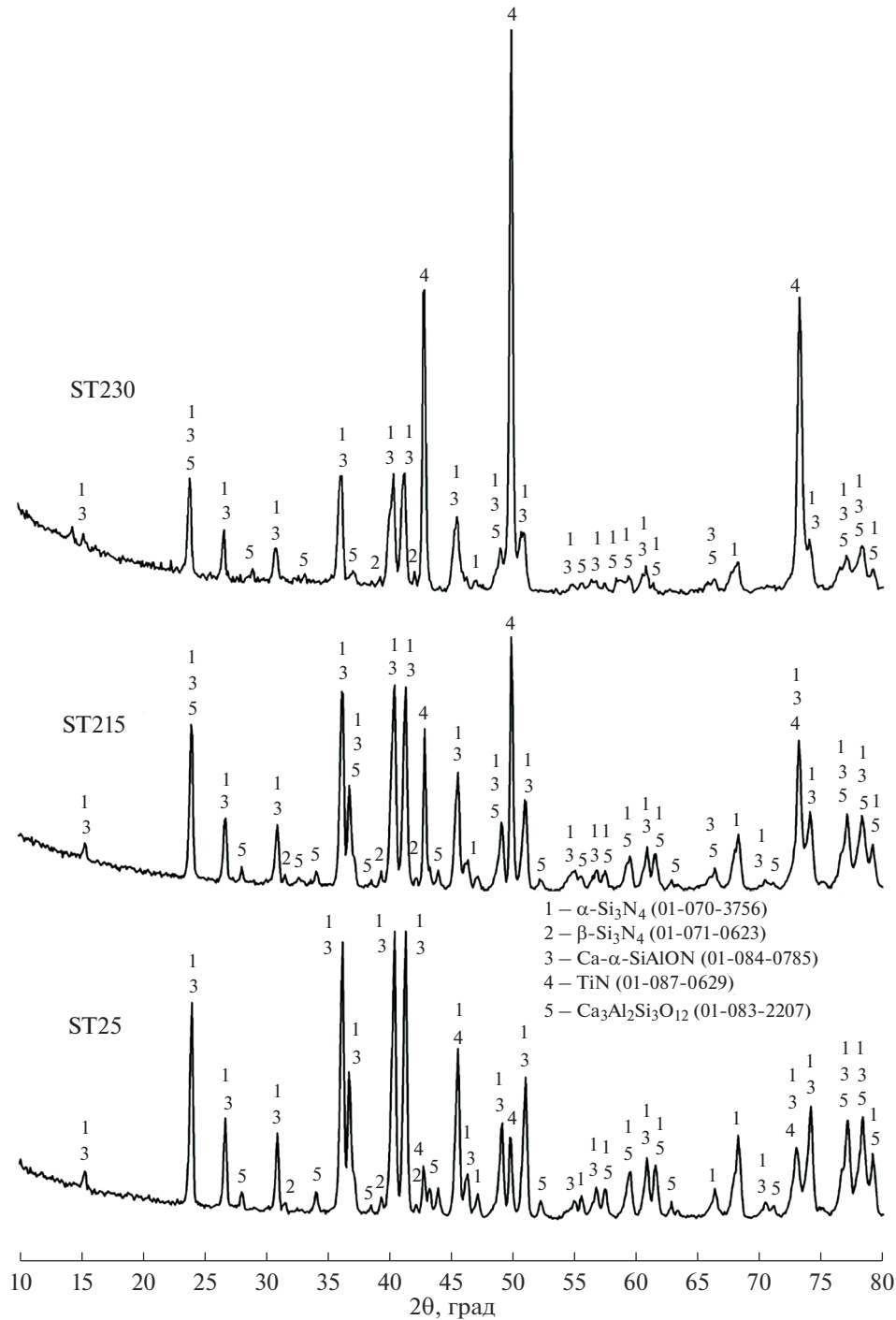


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ST25, ST215 и ST230; горячее прессование при 1650°C.

сидного расплава с SiO_2 содержащимся на поверхности частиц $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ исходного порошка. На рентгенограммах образцов (рис. 2) заметны рефлексы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ слабой интенсивности, что обусловлено механизмом растворения $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в оксидном расплаве с последующей кристаллизацией [3]. Получен-

ные результаты так же согласуются с результатами работы [22], в которой было установлено, что добавление свыше 10 мас. % титанового порошка с последующим образованием нитрида титана вследствие азотирования приводит к торможению роста стержнеобразных зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

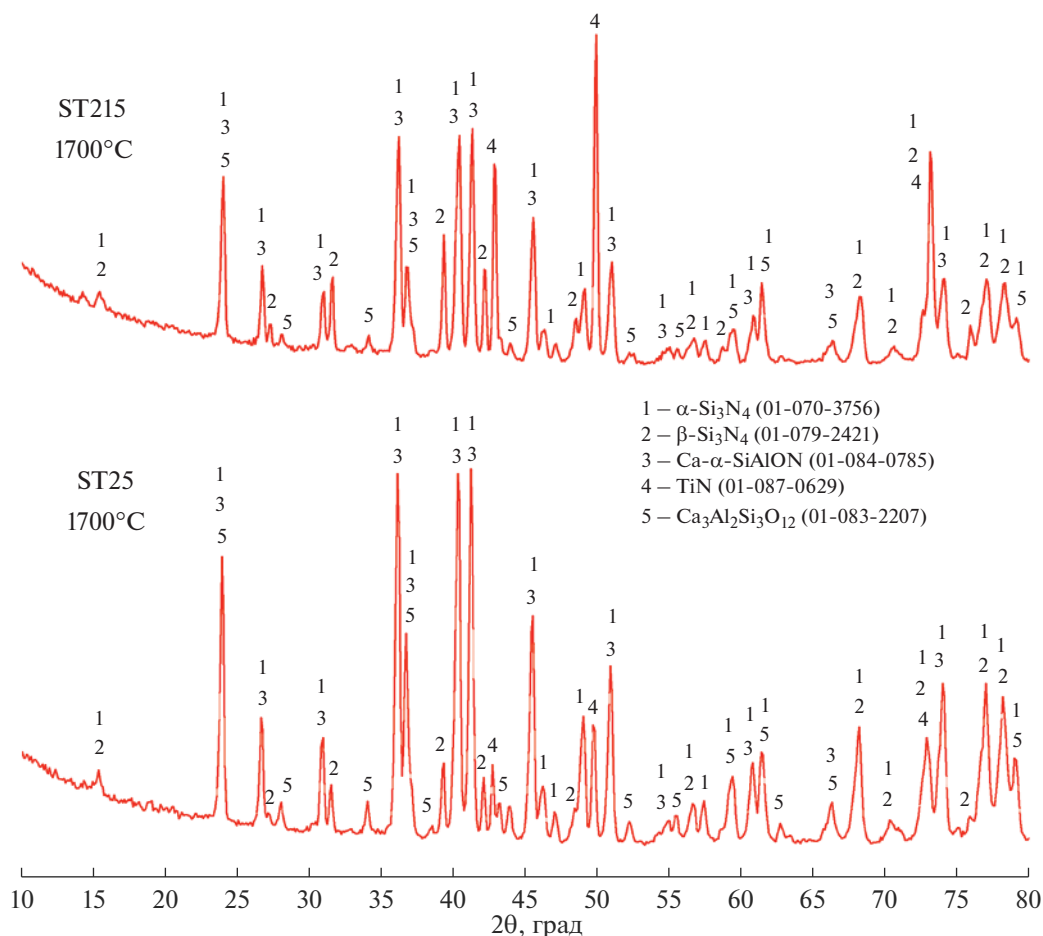


Рис. 3. Рентгенограммы образцов ST25 и ST215; горячее прессование при 1700°C.

Исходя из анализа дифрактограмм образцов и оценки параметров элементарных ячеек нитрида титана и Ca- α -SiAlON можно предположить, что состав образующихся фаз соответствует $TiN_{0,9}$ и $Ca_{0,67}(Si_{10}Al_2)(N_{15,3}O_{0,7})$ [23, 24]. Образование Ca- α -SiAlON в интервале температур 1550–1650°C при взаимодействии спекающей добавки CaO– Al_2O_3 и α - Si_3N_4 подробно рассмотрено в работе [25].

При повышении температуры обжига от 1650 до 1700°C интенсивность рефлексов β - Si_3N_4 увеличивалась. На рис. 3 приведены рентгенограммы образцов ST25 и ST215, полученных при 1700°C, на которых заметно присутствие обеих модификаций нитрида кремния (α и β), однако интенсивность рефлексов β - Si_3N_4 существенно выше, что обусловлено более высокой температурой обжига.

Полученные композиты состоят из нескольких фаз, преобладание которых определяет уровень свойств. Так, распределение и содержание нитрида титана в керамической матрице является основным фактором электропроводящих свойств.

На рис. 4 показаны фотографии СЭМ исследуемых образцов. По мере роста концентрации нитрида титана наблюдается увеличение размеров зерен TiN.

При рассмотрении СЭМ-фотографий поверхностей керамических композитов, полученных при 1650°C, заметно, что образуемые зерна нитрида титана представляют собой агломераты, состоящие из более мелких зерен TiN с размерами 1–5 мкм (рис. 5). Образование подобной структуры зерен объясняется более высокой плотностью нитрида титана. В работе [17], в которой исследован процесс азотирования титана в композите Si_3N_4/TiN , было отмечено образование пористых зерен TiN. Однако в композите ST230 с добавлением 30 мас. % титана наблюдалось образование крупных контактирующих включений TiN. При увеличении температуры происходит повышение пластичности исходного титана в керамической матрице, что способствует уплотнению и рекристаллизации образуемого TiN.

По мере образования нитрида титана увеличивается его массовая доля, поэтому исходя из хими-

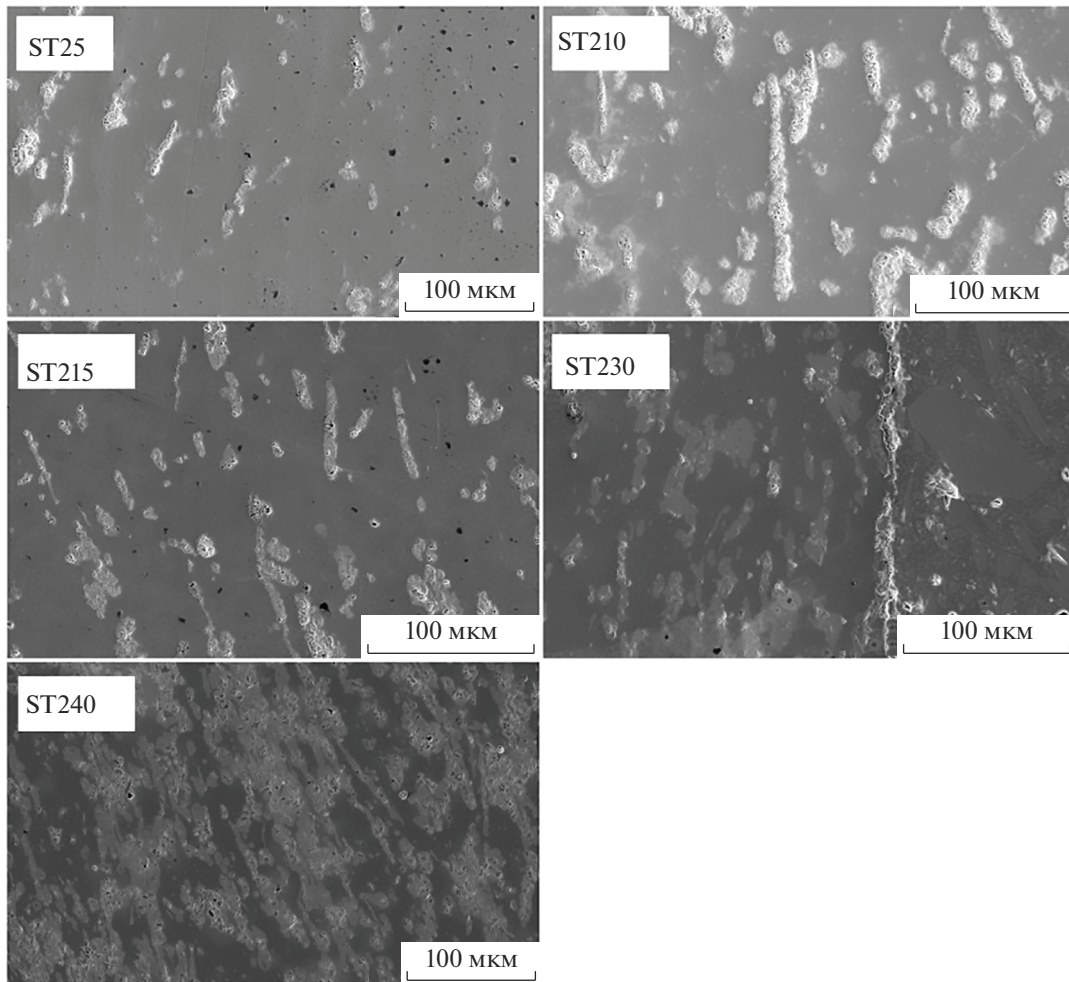


Рис. 4. СЭМ-изображения шлифованных поверхностей керамики $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ с добавлением 5–40 мас. % Ti.

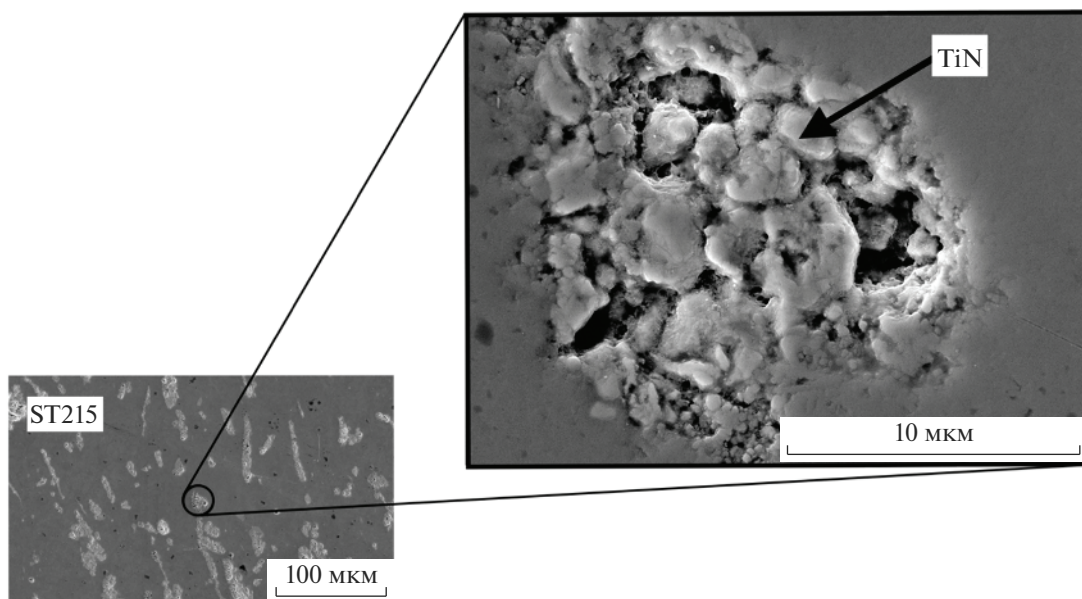


Рис. 5. СЭМ-изображение зерна TiN в композите с добавлением 15 мас. % Ti.

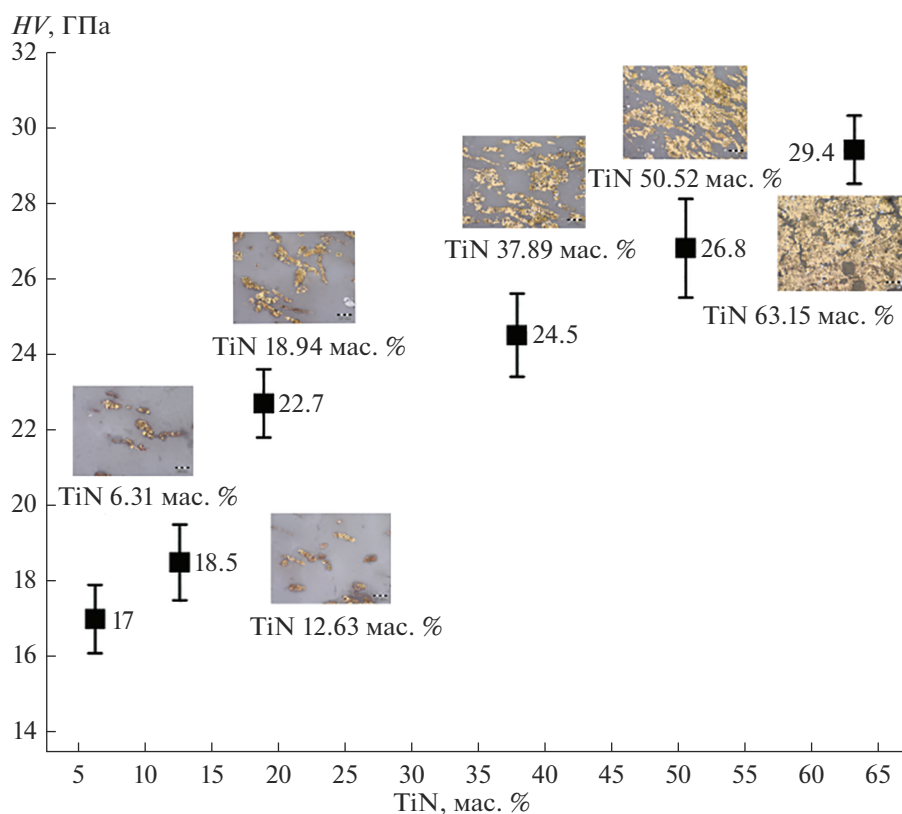


Рис. 6. Микротвердость по Виккерсу керамики $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ и фотографии шлифованных поверхностей образцов; горячее прессование при 1650°C .

ческой реакции азотирования титана были рассчитаны массовые доли $\text{TiN}_{0.9}$ в образцах. Влияние концентрации нитрида титана на микротвердость по Виккерсу, плотность и открытую пористость композитов показано на рис. 6 и 7. По мере роста концентрации TiN от 6.31 до 63.15 мас. % возрас-

тают значения микротвердости по Виккерсу от 17 ± 1.1 до 29.4 ± 0.9 ГПа. Полученные результаты согласуются с результатами [12, 16].

На рис. 7 представлены значения плотности и открытой пористости керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$. Плотность керамических композитов увеличивалась с ростом концентрации TiN, плотность которого составляет 5.39 г/см^3 , в то время как плотность нитрида кремния — 3.21 г/см^3 . Плотность образца ST25 составила $3.18 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$, а образца ST250 — $4.33 \pm 0.03 \text{ г/см}^3$. Открытая пористость керамических образцов с ростом концентрации TiN существенно не изменялась, оставаясь в диапазоне 0.054–0.071%.

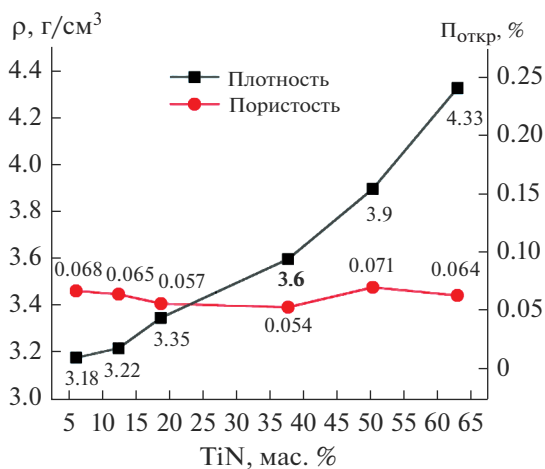


Рис. 7. Плотность и открытая пористость образцов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$; горячее прессование при 1650°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ГП при температурах 1650 и 1700°C получены керамические композиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ с использованием 10 мас. % спекающей добавки эвтектического состава $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Изучено влияние концентрации исходного титана в интервале 5–50 мас. % в порошковых смесях на свойства керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, полученных при 1650°C . В керамических композитах присутствие

остаточного титана не обнаружено, что свидетельствует о полноте азотирования титана и образовании TiN состава $\text{TiN}_{0,9}$, что в свою очередь способствует росту его массовой доли относительно исходного количества титана. При спекании вследствие взаимодействия Si_3N_4 и расплава оксидной добавки алюмината кальция происходит образование $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ состава $\text{Ca}_{0,67}(\text{Si}_{10}\text{Al}_2)(\text{N}_{15,3}\text{O}_{0,7})$, также было установлено образование алюмосиликата кальция состава $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. В образцах, полученных при 1650°C , образуется $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, объемная доля которого увеличивается с ростом температуры обжига до 1700°C .

При росте содержания нитрида титана в керамическом композите наблюдалось увеличение размера зерен TiN , вызванное повышением пластичности зерен исходного титана с ростом температуры и, как следствие, рекристаллизацией. Значения микротвердости по Виккерсу увеличивались с ростом концентрации TiN от 17 ± 1.1 до 29.4 ± 0.9 ГПа.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-01176-23-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Баринков С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.
2. Косолапова Т.Я., Андреева Т.В., Бартницкая Т.С., Гнесин Г.Г., Макаренко Г.Н., Осипова И.И., Прилуцкий Э.В. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. Т. 161.
3. Андриевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 4. С. 311–329.
4. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
5. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Загоржевский В.В., Боровинская И.П., Куцев С.В., Солнцев К.А. Керамика Si_3N_4 с модифицирующими добавками фаз системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, полученная горячим прессованием // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1291–1291.
6. Журавлева Н.В., Лукин Е.С. Керамика на основе нитрида кремния // Огнеупоры. 1993. С. 6–12.
7. Zivkovic Lj., Nikolic Z., Boskovic S., Miljkovic M. Microstructural Characterization and Computer Simulation of Conductivity in $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ Composites // J. Alloys Compd. 2004. V. 373. № 1–2. P. 231–236. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.10.036>
8. Bellosi A., Guicciardi S., Tampieri A. Development and Characterization of Electroconductive $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ Composites // 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)
9. Bracisiewicz M., Medri V., Bellosi A. Factors Inducing Degradation of Properties After Long Term Oxidation of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ 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)
10. Lee C.H., Lu H.H., Wang C.A., Nayak P.K., Huang J.L. Microstructure and Mechanical Properties of $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ Nanocomposites by Spark Plasma Sintering (SPS) // J. Alloys Compd. 2010. V. 508. № 2. P. 540–545. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.116>
11. Lee B.T., Yoon Y.J., Lee K.H. Microstructural Characterization of Electroconductive $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ Composites // Mater. Lett. 2001. V. 47. № 1–2. P. 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(00\)00214-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(00)00214-7)
12. Zou B., Huang C.Z., Liu H.L., Chen M. Preparation and Characterization of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ Nanocomposites Ceramic Tool Materials // J. Mater. Process. Technol. 2009. V. 209. № 9. P. 4595–4600. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.10.025>
13. Zhou M., Zhong J., Zhao J., Rodrigo D., Cheng Y.B. Microstructures and Properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ Composites Sintered by Hot Pressing and Spark Plasma Sintering // Mater. Res. Bull. 2013. V. 48. № 5. P. 1927–1933. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.01.045>
14. Guo Z., Blugan G., Kirchner R., Reece M., Graule T., Kuebler J. Microstructure and Electrical Properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ Composites Sintered by Hot Pressing and Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2007. V. 33. № 7. P. 1223–1229. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2006.03.029>
15. Qi Liang H., Juan C., Wei P., Jian C., Jie L. In Situ Processing of $\text{TiN/Si}_3\text{N}_4$ Composites by $\text{Ti-Si}_3\text{N}_4$ Solid State Reaction // Mater. Lett. 1997. V. 31. № 3–6. P. 221–225. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(96\)00277-7](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(96)00277-7)
16. Kiyono H., Miyake Y., Nihei Y., Tumura T., Shimada S. Fabrication of Si_3N_4 -Based Composite Containing Needle-Like TiN Synthesized Using NH_3 Nitridation of TiO_2 Nanofiber // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 7. P. 1413–1417. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.04.008>
17. Лысенков А.С., Ким К.А., Каргин Ю.Ф., Фролова М.Г., Титов Д.Д., Ивичева С.Н., Перевислов С.Н. Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, полученные горячим прессованием порошков нитрида кремния и титана // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 324–328. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20030112>
18. Каргин Ю.Ф., Ивичева С.Н., Лысенков А.С., Овсянников Н.А., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Композиты $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, полученные из порошков Si_3N_4 , модифицированных TiO_2 // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 9. С. 1017–1017.
19. Gao L., Li J., Kusunose T., Niihara K. Preparation and Properties of $\text{TiN-Si}_3\text{N}_4$ Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 2. P. 381–386. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00218-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00218-8)

20. *Pezzotti G., Tanaka I., Ikuhara Y., Sakai M., Nishida T.* Evidences for Dilute Solid Solutions in the Si_3N_4 -TiN System // *Scr. Metall. Mater.* 1994. V. 31. № 4. P. 403–406.
21. *Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G.* Phase Diagram of CaO– Al_2O_3 System // *Ceram. Int.* 2001. V. 27. № 1. P. 25–28.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00037-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00037-7)
22. *Wanbao H., Baolin Z., Hanrui Z., Wenlan L.* Combustion Synthesis of Si_3N_4 -TiN Composite Powders // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. № 8. P. 2211–2214.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2004.01.005>
23. *Mitomo M., Sato Y.I., Ayuzawa N., Yashima I.* Plasma Etching of α -Sialon Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. № 4. P. 856–858.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06940.x>
24. *Christensen A.N., Fregerslev S.* Preparation, Composition, and Solid State Investigations of TiN, ZrN, NbN, and Compounds From the Pseudobinary Systems NbN–NbC, NbN–TiC, and NbN–TiN // *Acta Chem. Scand.* 1977. V. 31A. P. 861–868.
25. *Ким К.А., Лысенков А.С., Федоров С.В., Петракова Н.В., Фролова М.Г., Перевислов С.Н., Каргин Ю.Ф.* Изучение влияния спекающей добавки CaO– Al_2O_3 (48 : 52 мас. %) на фазовый состав и свойства керамики на основе Si_3N_4 // *Неорган. материалы.* 2022. Т. 58. № 8. С. 908–916.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22080048>