

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.01.054>

УДК 661.665.1

**І.В. Кудь, Л.І. Єременко, Л.А. Крушинська,
Д.П. Зяткевич, О.Б. Згалат-Лозинський,
О.В. Широков, Л.С. Проценко**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ

E-mail: eli123@ukr.net

Синтез безрозмельного композиційного порошку $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$

Представлено членом-кореспондентом НАН України А.В. Рагулею

Вивчено поведінку реакційної суміші $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$ за умов термообробки у вакуумі в інтервалі температур 750–1450 °С та подальшого азотування продукту вакуумної термообробки при 1000–1200 °С. За даними рентгенофазового аналізу встановлено, що дисоціація Si_3N_4 у вакуумі починається при 750 °С і супроводжується утворенням нітридів цирконію, а дифузія кремнію при 1000 °С – появою нижчих силіцидних фаз Zr_2Si та ZrSi . Досліджено процес азотування в інтервалі температур 1000–1200 °С високоактивного продукту вакуумної термообробки (прекурсору) з метою одержання композиційного матеріалу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Zr}$. Встановлено, що оптимальним режимом синтезу композиційного матеріалу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$ в єдиному технологічному циклі є вакуумний відпал при 1000 °С (стадія 1) та азотування при 1200 °С протягом 1 год (стадія 2). Кінцевий продукт містить тільки нітридні фази цирконію та кремнію. За встановленим режимом синтезу одержано композиційні порошки в широкій концентраційній області 10–40 об. % ZrN . Продуктом синтезу є безрозмельний дисперсний порошок композиційного матеріалу у вигляді агломератів, розмір частинок якого після диспергування становить 0,2–3,0 мкм.

Ключові слова: твердофазний синтез, нітридна кераміка, композиційні порошки, вакуум, азот.

Комплекс фізико-механічних і хімічних властивостей безпористих наноконкомпозитів з керамічною матрицею на основі Si_3N_4 після введення в неї нанорозмірних частинок карбідів та нітридів перехідних металів дає підставу сподіватися на одержання нового покоління керамічних підшипників і ущільнювачів, призначених для роботи в жорстких умовах тертя. Наприклад, введення нітриду цирконію в нітридокремнієву матрицю дає змогу підвищити корозійну стійкість завдяки утворенню нерозчинних оксидних шарів, що забезпечує ефект “самозаліковування” матеріалу. Протягом контакту у водному середовищі утворюється гель, що має більший об’єм і захищає границі зерен від подальшої корозії [1]. Низька хімічна активність цих керамічних матеріалів, висока стійкість до окиснення та надзвичайно низька

© І.В. Кудь, Л.І. Єременко, Л.А. Крушинська, Д.П. Зяткевич, О.Б. Згалат-Лозинський, О.В. Широков,
Л.С. Проценко, 2020

поруватість виробів з них, що забезпечується методом іскроплазмового спікання, гарантують підвищені експлуатаційні характеристики підшипників кочення та ковзання, призначених для роботи в жорстких умовах в корозійно-ерозійних середовищах без мастил.

Для розробки нових нітридокремнієвих композиційних порошкових матеріалів з гомогенним розподілом компонентів та однорідним характером розвитку структурних перетворень доцільно використовувати прекурсор, до складу яких входять усі потрібні елементи для синтезу кінцевої композиції. При цьому основними вимогами до прекурсорів є:

термодинамічна нестабільність при відносно низьких температурах порівняно з термодинамічною стійкістю продуктів взаємодії;

повнота проходження реакції.

Результати наших попередніх досліджень з розробки методів одержання нітридних композиційних матеріалів [2], а також дані наукових джерел [3, 4] свідчать про перспективність використання як вихідних компонентів силіцидів перехідних металів (прекурсорів), до складу яких входять усі складові продукту їх азотування. Однак використання дисиліцидів як прекурсорів не дає змоги в процесі їх азотування одержати нітридні композиційні матеріали в широкій концентраційній області [3].

Відомо, що при фазових переходах в процесі розкладу складних речовин можна отримати активні компоненти, які є вихідними інгредієнтами для синтезу нових сполук [4]. Прикладом цього процесу є взаємодія у вакуумі перехідного металу і нітриду кремнію. Метал прискорює процес дисоціації нітриду кремнію при температурах, значно нижчих за температуру розкладу чистого Si_3N_4 у вакуумі. Завдяки розкладу Si_3N_4 на високоактивні кремній і азот, в процесі їх взаємодії з металом у вакуумі з'являється можливість одержати дисперсний продукт — нітрид або силіцид металу [5].

Наша мета — дослідження умов синтезу безрозмельних дисперсних композиційних порошків системи Si_3N_4-ZrN у широкій концентраційній області на основі вивчення поведінки реакційної суміші $Si_3N_4+4 Zr$ у вакуумі з подальшим азотуванням одержаного продукту (прекурсору).

Матеріали і методика експерименту. Вихідними матеріалами були порошки Zr та α - чи β - Si_3N_4 . Порошок Zr марки ПЦЕ із середнім розміром частинок до 20 мкм. Порошки α - Si_3N_4 з питомою поверхнею ($S_{\text{пит}}$) $5,6 \text{ м}^2/\text{г}$ і вмістом азоту 36,7 мас. % та β - Si_3N_4 з питомою поверхнею $3,8 \text{ м}^2/\text{г}$ і вмістом азоту 38,0 мас. %. Реакційні суміші розраховували за реакцією



суміш 1 — α - $Si_3N_4+4 Zr$, суміш 2 — β - $Si_3N_4+4 Zr$.

Для рівномірного розподілу елементів компоненти піддавали змішуванню в планетарному млині типу “Pulverizette-6” у середовищі етилового спирту в барабані та з розмельними тілами із нітриду кремнію. Під час змішування розмір частинок не змінювався. Термообробку гомогенізованих реакційних сумішей проводили в електровакуумній печі СНВ-1.3,1/20-І1 у вакуумі $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па в інтервалі температур 750–1450 °С та в середовищі азоту при 1000–1200 °С.

Продукти твердофазної взаємодії у вакуумі та середовищі азоту досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА). Зйомку виконували на дифрактометрі ДРОН-3 з вико-

ристанням відфільтрованого мідного випромінювання. Вміст азоту та цирконію в кінцевому продукті визначали методом хімічного аналізу за стандартними методиками (ГОСТ 27417–87). Розмір частинок синтезованого порошку оцінювали за допомогою аналізатора CILAS 990 Liquid. Мікроструктурні дослідження порошків проводили за допомогою сканувального мікроскопа Superprobe-733.

Обговорення результатів експерименту. Дослідження поведінки реакційної суміші 1 у вакуумі під дією температурного чинника (табл. 1) показало, що вже при 750 °С має місце твердофазна взаємодія на межах частинок цирконію та α - Si_3N_4 , про що свідчить утворення твердого розчину азоту в цирконії (α - $\text{ZrN}_{0,28}$) за механізмом контактної дифузії. Розчинність азоту в α -Zr при цій температурі становить 4,8 мас. % [6]. Підвищення температури обробки до 1000 °С спричиняє утворення нітриду цирконію та появу силіцидних фаз цирконію внаслідок контактної дифузії кремнію у цирконій. Крім новоутворених нітридних і силіцидних фаз в одержаних сумішах порошків при 750–1000 °С зберігається значна кількість α - Si_3N_4 і сліди вільного кремнію. При 1450 °С має місце повна дисоціація нітриду кремнію, а основними фазами є ZrN та нижчі силіциди цирконію. За даними хімічного аналізу, вміст азоту в продуктах взаємодії зберігається і відповідає його вмісту у вихідній реакційній суміші ($\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$) 9,8 мас. %. Це свідчить про те, що практично вся кількість азоту взяла участь у твердофазній взаємодії.

Згідно з результатами РФА, для реакційної суміші β - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$ перебіг твердофазної взаємодії у вакуумі аналогічний до такого реакційної суміші α - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$. Однак завдяки досить високій швидкості самодифузії азоту в β - Si_3N_4 ($D_1 = 6,8 \cdot 10^2 \exp(-777,5/RT) \text{ м}^2/\text{с}$) порівняно зі швидкістю самодифузії азоту в α - Si_3N_4 ($D_1 = 1,2 \cdot 10^{-16} \exp(-233,2/RT) \text{ м}^2/\text{с}$) [6], що пов'язано, на наш погляд, із структурними особливостями нітриду кремнію, твердофазна реакція проходить більш інтенсивно. При 750 °С у продуктах термообробки, крім β - Si_3N_4 , фіксується утворення твердого розчину α - $\text{ZrN}_{0,28}$ і фази ZrN. Підвищення температури до 1000 °С спричиняє утворення як нітридних (α - Zr_2N , ZrN), так і силіцидних фаз цирконію (Zr_5Si_3 , Zr_2Si , ZrSi). Крім того, присутні вільний кремній та фаза α - Si_3N_4 . Продуктом твердофазної взаємодії при 1450 °С є суміш ZrN, ZrSi_2 та невелика кількість β - Si_3N_4 .

Таблиця 1. Результати твердофазної взаємодії у вакуумі суміші $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{Zr}$ протягом 1 год

Реакційна суміш	Температура, °С	Фазовий склад	Вміст азоту, мас. %
(1) α - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$	750	α - Si_3N_4 , α - $\text{ZrN}_{0,28}$	9,7
(2) β - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$	1000	β - Si_3N_4 , α - $\text{ZrN}_{0,28}$, ZrN	9,9
(1) α - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$		α - Zr_2N , α - Si_3N_4 , ZrN, α - $\text{ZrN}_{0,28}$, Zr_2Si , ZrSi, Si	9,8
(2) β - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$	1450	β - Si_3N_4 , ZrN, α - Zr_2N , Zr_5Si_3 , Zr_2Si , ZrSi, Si, α - Si_3N_4 (сліди)	9,6
(1) α - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$		ZrN, Zr_2Si , ZrSi	8,2
(2) β - $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$		ZrN, ZrSi_2 , β - Si_3N_4	9,3

Таким чином, внаслідок дисоціації Si_3N_4 незалежно від його модифікації α - чи β -твердофазна взаємодія у вакуумі відбувається за механізмом реакційної дифузії на межах розділу частинок цирконію і нітриду кремнію. На цій підставі можна припустити, що утворення композиційного матеріалу буде відбуватися на частинках вихідного цирконію. Дифузія азоту в цирконій при 750°C супроводжується утворенням нітридів цирконію, а дифузія кремнію при 1000°C – нижчих силіцидних фаз Zr_2Si та ZrSi . Це свідчить про доцільність використання високоактивного продукту вакуумної твердофазної взаємодії при 1000°C як прекурсору для подальшого азотування. Здійснення цих операцій в єдиному технологічному процесі економічно вигідне.

Досліджено процес подальшого азотування в єдиному циклі продукту попередньої вакуумної термообробки суміші $2(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4+4\text{Zr})$ при 1000°C протягом 1 год. Характеристики кінцевого продукту за даними РФА і хімічного аналізу наведені в табл. 2. Аналіз одержаних даних свідчить про те, що тільки при 1200°C продуктом азотування є ZrN , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Таблиця 2. Результати азотування $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4+4\text{Zr}$ протягом 1 год продукту термообробки у вакуумі

Температура, $^\circ\text{C}$	Фазовий склад кінцевого продукту	Вміст азоту, мас. %
1000	ZrN , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ZrSi_2	11,7
1100	ZrN , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ZrSi_2	12,7
1200	ZrN , $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	13,1

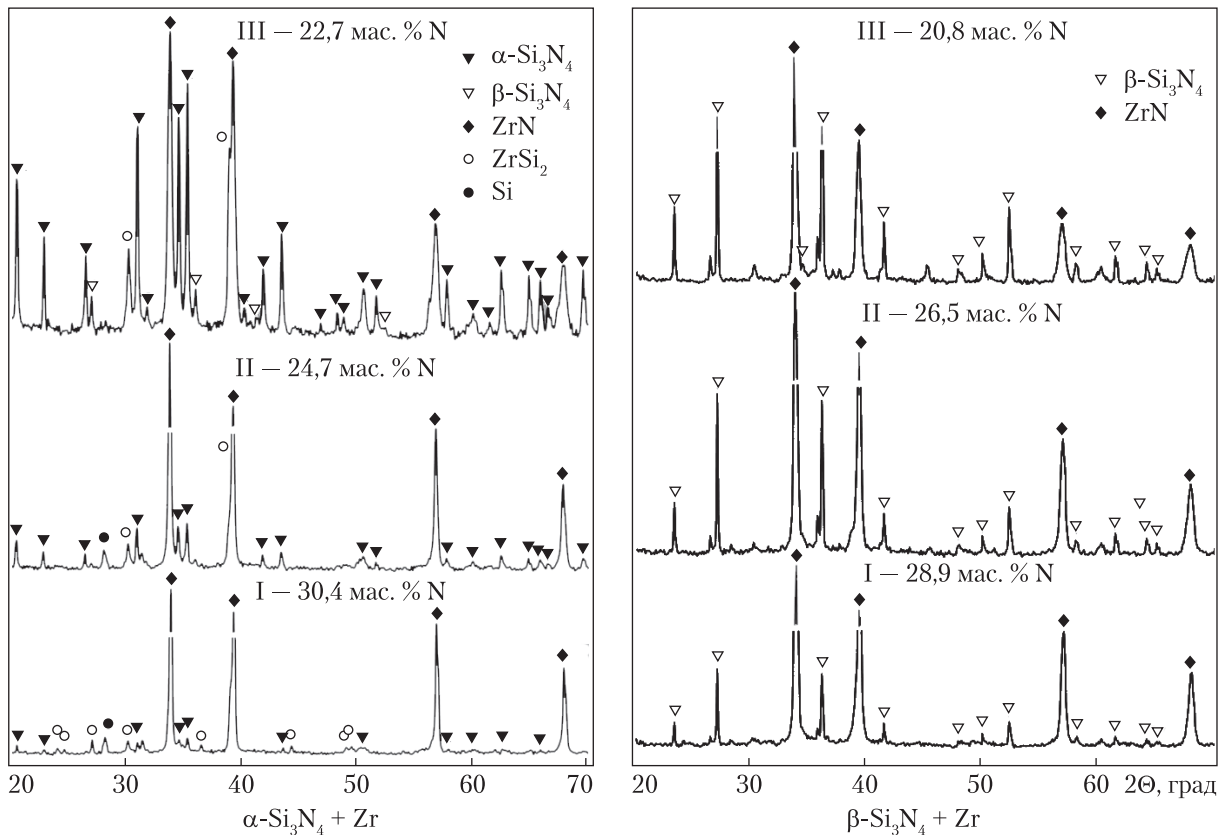


Рис. 1. Дифрактограми продуктів двостадійного синтезу реакційних сумішей різного складу (I – 67 об. % Si_3N_4+33 об. % ZrN , II – 78 об. % Si_3N_4+22 об. % ZrN , III – 89 об. % Si_3N_4+11 об. % ZrN) на основі нітриду кремнію двох модифікацій

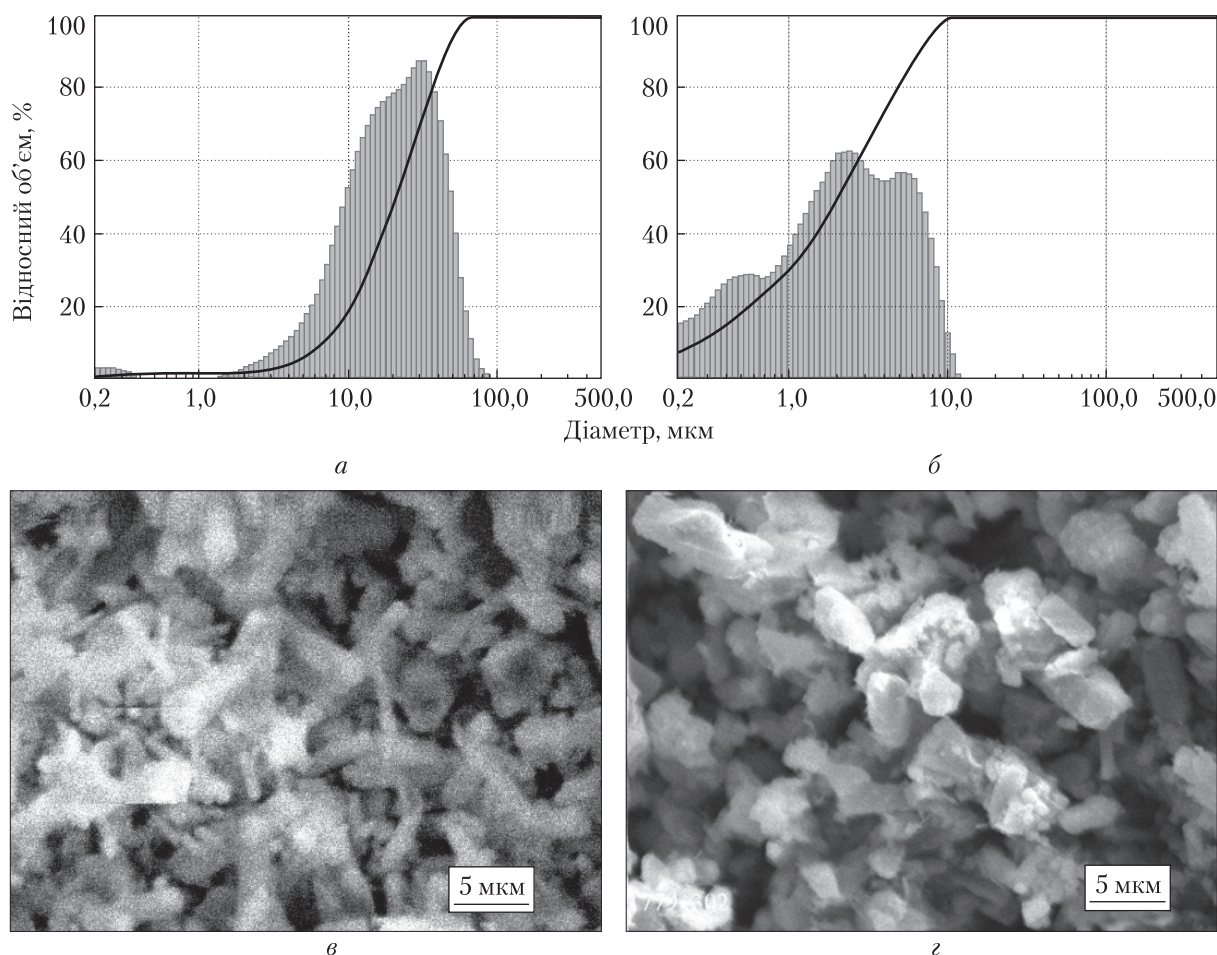


Рис. 2. Розподіл частинок композиційного порошку 78 об. % Si_3N_4 – 22 об. % ZrN за розміром після синтезу (а) та після диспергування (б) і морфологія вихідної суміші (в) та синтезованого порошку (г)

Таким чином, оптимальним режимом синтезу композиційного матеріалу Si_3N_4 – ZrN в єдиному циклі є вакуумний відпал при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (стадія 1) та азотування при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 1 год (стадія 2). Кінцевий продукт містить тільки нітридні фази цирконію та кремнію. Вміст азоту відповідає розрахованому за реакцією (1).

Досліджено можливість одержання композиційного матеріалу Si_3N_4 – ZrN в широкій концентраційній області 10–40 об. % нітриду цирконію за умов встановлених оптимальних режимів синтезу.

На рис. 1 зображено дифрактограми продуктів двостадійного синтезу реакційних сумішей різного складу. У випадку реакційних сумішей, де як вихідний компонент використовували α - Si_3N_4 , у всіх складах, крім основних фаз (Si_3N_4 , ZrN), були присутні силіциди цирконію і вільний кремній. У разі використання β - Si_3N_4 в усіх досліджених складах одержано двофазний продукт.

Дані хімічного аналізу продуктів синтезу за встановленим режимом показали, що поєднання в єдиному технологічному процесі термообробки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ у вакуумі з подальшим азотуванням при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ дає змогу одержати порошки композиційних матеріалів, які

незалежно від складу за вмістом азоту максимально близькі до теоретичних. Кількість цирконію за результатами хімічного аналізу (I – Zr = 48,65 мас. %, II – Zr = 34,5 мас. %, III – Zr = 21,5 мас. %) наближається до його вмісту у вихідних сумішах, що вказує на високу відтворюваність технологічного процесу.

Згідно з даними оцінки розподілу частинок синтезованого композиційного порошку 78 об. % Si_3N_4 –22 об. % ZrN, середній розмір частинок становить 23,71 мкм (рис. 2, а). Після диспергування в середовищі ізопропілового спирту середній розмір частинок зменшився на порядок і становив 2,81 мкм (див. рис. 2, б).

Як показав аналіз морфології (див. рис. 2, з), одержаний продукт являє собою агломерати композиційного порошку $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$. Порівняння морфології вихідної суміші на основі $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (див. рис. 2, в) з морфологією синтезованого порошку свідчить про кардинальну зміну форми частинок з довгастої на округлу. Це добре узгоджується з вищезробленими висновками стосовно механізму утворення композиційного матеріалу на основі частинок цирконію.

Таким чином, встановлено, що вакуумна термообробка при 1000 °С реакційних сумішей $\text{Si}_3\text{N}_4\text{+Zr}$ дає змогу одержати прекурсор, до складу якого входять необхідні вихідні компоненти нітридної кераміки. У результаті поєднання в єдиному циклі процесів вакуумної термообробки та азотування (при 1200 °С) можна одержати безрозмельні дисперсні порошки композиційних матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$ в широкому концентраційному діапазоні 10–40 об. % ZrN.

Колектив авторів висловлює глибоку вдячність компанії ТОВ “Матіріалз Лаб” за плідну співпрацю.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC > ZrN and ZrCN ceramics: a review. *Adv. Appl. Ceram.* 2016. **115**, № 4. P. 294–307. <https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000061>
2. Крушинская Л.А., Макаренко Г.Н., Олейник Г.С., Уварова И.В., Федорус В.Б. Получение высокодисперсных композиционных порошков системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$. II. Структурно-фазовые превращения при азотировании порошка силицида титана. *Наноструктурное материаловедение*. 2007. № 1. С. 84–90.
3. Ade M., Haubelt J. Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. **23**. P. 1979–1986. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00427-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00427-2)
4. Kurnetsov N.T. Precursors for carbide, nitride and boride synthesis. *Materials science of carbides, nitrides and borides*. Dordrecht: Springer, 1999. P. 223–245 (NATO Science Series; Vol. 68).
5. Харламов А.И., Бондаренко М.Э., Рафал А.Н. Кинетика взаимодействия переходных металлов с нитридом кремния. *Силициды и их применение в технике*. Киев: ИПМ АН УССР, 1990. С. 35–40.
6. Полищук В.С. Интенсификация процессов получения карбидов, нитридов и композиционных материалов на их основе. Севастополь: Вебер, 2003. 327 с.

Надійшло до редакції 18.09.2019

REFERENCES

1. Harrison, R. W. & Lee, W. E. (2016). Processing and properties of ZrC > ZrN and ZrCN ceramics: a review. *Adv. Appl. Ceram.*, 115, No. 4, pp. 294-307. <https://doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000061>
2. Krushinskaya, L. A., Makarenko, G. N., Oleynik, G. S., Uvarova, I. V. & Fedorus, V. B. (2007). Preparation of highly disperse composite powders of the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ system. II. Structural-phase transformations during nitriding of titanium silicide powder. *Material Science of Nanostructures*, No. 1, pp.84-90 (in Russian).
3. Ade, M., & Haubelt, J. (2003). Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, pp. 1979-1986. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00427-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00427-2)

4. Kurnetsov, N. T. (1999). Precursors for carbide, nitride and boride synthesis. In Materials science of carbides, nitrides and borides, NATO Science Series (Vol. 68) (pp. 223-245). Dordrecht: Springer.
5. Charlamov, O. I., Bondarenko, M. E. & Rafal, O. N. (1990). Kinetics of interaction of transition metals with silicon nitride. In Silicides and their application in engineering (pp. 35-40). Kyiv: IPM AN USSR (in Russian).
6. Polishchuk, V. S. (2003). Intensification of manufacturing processes of carbides, nitrides and composite materials based on them. Sevastopol: Veber (in Russian).

Received 18.09.2019

*І.В. Кудь, Л.І. Єременко, Л.А. Крушинська,
Д.П. Зяткевич, О.Б. Згалат-Лозинський,
А.В. Широков, Л.С. Проценко*

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН України, Київ
E-mail: eli123@ukr.net

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗРАЗМОЛЬНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$

Изучено поведение реакционной смеси $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$ при термообработке в вакууме в интервале температур 750–1450 °С и последующем азотировании при 1000–1200 °С. По данным рентгенофазового анализа установлено, что диссоциация Si_3N_4 в вакууме начинается при 750 °С и сопровождается образованием нитридов циркония, а диффузия кремния при 1000 °С – появлением низших силицидных фаз Zr_2Si и ZrSi . Исследован процесс азотирования в интервале температур 1000–1200 °С высокоактивного продукта вакуумной термообработки (прекурсора) с целью получения композиционного материала $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$. Установлено, что оптимальным режимом синтеза композиционного материала $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$ в едином технологическом цикле является термообработка в вакууме при 1000 °С (стадия 1) и азотирование при 1200 °С в течение 1 ч (стадия 2). Конечный продукт содержит только нитридные фазы циркония и кремния. В установленном режиме синтеза получены композиционные порошки в широкой концентрационной области 10–40 об. % ZrN. Продуктом синтеза является безразмольный дисперсный порошок композиционного материала в виде агломератов, размер частиц которого после диспергирования составляет 0,2–0,3 мкм.

Ключевые слова: твердофазный синтез, нитридная керамика, композиционные порошки, вакуум, азот.

*I.V. Kud, L.I. Ieremenko, L.A. Krushynska,
D.P. Zyatkevych, O.B. Zgalat-Lozynskyy,
O.V. Shyrokov, L.S. Protsenko*

I.M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Sciences of the NAS of Ukraine, Kyiv
E-mail: eli123@ukr.net

SYNTHESIS OF $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$ COMPOSITE POWDER WITHOUT SUBSEQUENT MILLING

The behavior of a $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{Zr}$ reaction mixture during the heat treatment in vacuum in the temperature interval 750-1450 °C and the subsequent nitriding of a product of the vacuum treatment at temperatures 1000-1200 °C has been studied. It has been established from XRD data that the beginning of the dissociation of Si_3N_4 in vacuum is noted at 750 °C and is accompanied by the formation of zirconium nitrides. Silicon diffusion at 1000 °C is accompanied by the formation of Zr_2Si and ZrSi lower silicide phases. The nitriding process of the highly active product of the vacuum treatment (precursor) with the aim to obtain the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$ composite material has been investigated. It has been established that the optimal regime of synthesis of the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrN}$ composite material in a single technological cycle is the heat treatment in vacuum at 1000 °C (stage 1) and the nitriding at 1200 °C for 1 h (stage 2). The finished product contains only the nitride phases of zirconium and silicon. In the established synthesis regime, composite powders have been obtained in the wide concentration interval 10-40 vol. % ZrN. The synthesis product is a disperse powder of the composite material, not requiring milling, in the form of agglomerates, the particle size of which after the dispersion is in the interval 0.2-3.0 μm.

Keywords: solid-phase synthesis, nitride ceramics, composite powders, vacuum, nitrogen.