

УДК 661.5. 621.762.

DOI 10.36910/775.24153966.2024.78.13

О.М. Мисливченко, Р.В. Литвин, І.В. Кудь, І.А. Поляков
Р.М. Медюх, Л.А. Крушинська, О.Б. Згалат-Лозинський, В.Г. Колісніченко

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

ОТРИМАННЯ КОМПОЗИТУ Si_3N_4 –20% NbN ЗА ДОПОМОГОЮ ІСКРОВОГО ПЛАЗМОВОГО СПІКАННЯ

Визначено оптимальні параметри азотування вихідного порошку β - Si_3N_4 –39,6% (мас.) Nb, підданого попередній термообробці у вакуумі. У випадку азотування за температури 1400 °C утворюється композиційний дрібнодисперсний порошок, що містить вищий кубічний нітрид ніобію та β - Si_3N_4 . Досліджено морфологію отриманого порошку та показано що нітрид ніобію рівномірно розподілений в об'ємі β - Si_3N_4 . Проведено іскроплазмове спікання отриманого порошку, яке дозволило отримати безпористу композиційну кераміку твердістю $16,6 \pm 0,5$ ГПа.

Ключові слова: β - Si_3N_4 , NbN, композит, іскроплазмове спікання

O.M. Myslyvchenko, R.V. Lytvyn, I.V. Kud, I.A. Polyakov,
R.M. Mediukh, L.A. Krushynska, O.B. Zgalat-Lozynskyu, V.G. Kolesnichenko

PREPARATION OF Si_3N_4 –20% NbN COMPOSITES BY SPARK PLASMA SINTERING

Optimal nitriding parameters of the initial β - Si_3N_4 –39.6% (мас.) Nb powder subjected to preliminary vacuum heat treatment have been established. In the case of nitriding at a temperature of 1400 °C, a highly disperse composite powder containing higher cubic niobium nitride and β - Si_3N_4 forms. The morphology of the obtained powder has been investigated, and the uniform distribution of niobium nitride in the volume of β - Si_3N_4 is shown. We have performed the spark plasma sintering of the obtained powder, which has enabled us to obtain a composite ceramic with a hardness of 16.6 ± 0.5 GPa.

Keywords: β - Si_3N_4 , NbN, composite, spark plasma sintering.

Постановка проблеми. Керамічні матеріали на основі нітриду кремнію знайшли застосування в аерокосмічній, автомобільній, хімічній і металургійній галузях, а також в мікроелектроніці та медицині завдяки своїм унікальним властивостям (твердість, високотемпературна міцність, термостійкість, зносостійкість, хімічна стійкість та ін.). На даний час виробляють багато зносостійких деталей, ріжучого інструменту та підшипників з кераміки на основі нітриду кремнію, які в порівнянні з аналогічними стальними виробами демонструють більший ресурс роботи, менше зношування, нижчий коефіцієнт тертя, не піддаються мікрозварюванню і можуть працювати без мастила. Армування нітридокремнієвої кераміки частинками тугоплавких нітридів перехідних металів може суттєво підвищити ресурс деталей, виготовлених з неї, за рахунок ефекту самозаліковування дефектів. Ефект самозаліковування дефектів полягає в тому, що мікротріщини, викликані зносом або термічним навантаженням, заповнюються оксидами, які утворюються під час термічного впливу на матеріал з армуючою (заліковуючою) фазою [1]. Об'єм оксиду, що утворюється в результаті окислення залікуючої фази повинен перевищувати об'єм вихідної фази для успішного заповнення тріщини [2]. Отже, розробка технологій виготовлення композиційних матеріалів на основі нітриду кремнію з ефектом самозаліковування дефектів є актуальною проблемою з точки зору підвищення надійності виробів з них, подовження терміну їх експлуатації та відновлення їх конструкційної міцності після пошкодження.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Кераміка на основі нітриду кремнію належить до найважливіших конструкційних матеріалів насамперед завдяки поєднанню надзвичайно високих механічних і трибологічних властивостей нітридокремнієвої матриці [3]. Проблеми, пов'язані з високою крихкістю і відповідно з низькою тріщиностійкістю нітриду кремнію, а також з його поганою ущільнюваністю і трудомісткою механічною обробкою вирішують шляхом армування частинками або волокнами електропровідної фази, зокрема частинками нітридів перехідних металів TiN, ZrN та NbN, що забезпечує можливість успішного проведення консолідації іскро-плазмовим методом та механічної обробки економічним електроіскровим методом [3]. Нітрид ніобію (NbN) володіє унікальним комплексом фізичних, хімічних та електричних властивостей, таких як висока твердість і температура плавлення, стійкість до розтріскування та окислення, хімічна стабільність, хороша теплопровідність і гарна надпровідність [4–6]. Ці властивості забезпечили використання NbN та композитів з ним в матеріалах покриттів для ріжучого інструменту [7], в криогенних

надпровідних пристроях [8], в фотокаталітичному генеруванні водню [9] тощо. В роботі [10] було показано, що частинки NbN, введенні в керамічні композити, є перспективними з точки зору самозаліковування дефектів, оскільки під час тривалого термічного впливу на композит нітрид ніобію окислюється до Nb₂O₅. Серед нітридів перехідних металів нітрид ніобію демонструє найбільше збільшення об'єму при фазовому переході в оксид (більше ніж на 100%) і відповідно буде найкращим з точки зору заповнення дефектів. Усі ці особливості роблять його перспективним кандидатом для отримання композиційних матеріалів на основі Si₃N₄ з ефектом самозаліковування дефектів.

Постановка завдання. Мета даної роботи — розробка технології синтезу композиційних ультрадисперсних порошків складу Si₃N₄–20% (об.) NbN шляхом азотування реакційної суміші Si₃N₄–Nb та їх консолідація методом іскро-плазмового спікання.

Викладення основного матеріалу. В нашій попередній роботі [11] було вивчено особливості взаємодії сумішей Si₃N₄–Nb різного концентраційного складу при їх нагріві у вакуумі за різних температурно-часових умов та показано, що реакція утворення силіцидів (α -Nb₅Si₃, γ -Nb₅Si₃, NbSi₂) є домінуючою при розпаді Si₃N₄. Оскільки прогрівом у вакуумі порошкових сумішей Si₃N₄–Nb неможливо отримати композити, де нітриди ніобію виконують функцію частинок для самозаліковування, в даній роботі застосовано новий двостадійний спосіб синтезу. Оригінальність цього способу полягає в отриманні в процесі вакуумної термообробки реакційної суміші Si₃N₄–Nb за температури 1000 °C високоактивного прекурсору, в склад якого входять вихідні компоненти нітридної кераміки (зародки нижчих нітридів ніобію). Поєднання в єдиному циклі процесів вакуумної термообробки з послідовним азотуванням, дозволить отримати дисперсні порошки композиційного матеріалу Si₃N₄–20% (об.) NbN. Температурно-часові умови вакуумної обробки початкової суміші за температури 1000 °C з витримкою 1 год було обрано на основі наших попередніх робіт по отриманню нітридної кераміки [12], оскільки за цих умов починається активна стадія розпаду Si₃N₄ та утворення твердого розчину α -Nb (перша стадія), а утворення силіцидних фаз ще не відбувається. З метою встановлення оптимальної температури другої стадії досліджували вплив температури азотування при витримці протягом 2 год в інтервалі температур 1200–1400 °C на фазовий склад продуктів (рис. 1) суміші складу 60,4% (мас.) β -Si₃N₄ + 39,6% (мас.) Nb. Згідно розрахунку, в результаті взаємодії компонентів суміші цього складу за реакцією $4\text{Nb} + \text{Si}_3\text{N}_4 = 4\text{NbN} + 3\text{Si}$ маємо одержати композиційний порошок Si₃N₄–20% (об.) NbN.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) виконували на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням кобальтового випромінювання. Згідно даних, представлених на рис. 1, при азотуванні за температури 1200 °C утворюється композит, що містить β -Si₃N₄, нижчий нітрид Nb₂N та суміш вищих нітридів з гексагональною та тетрагональною структурою. Слід зазначити, що при наявності тетрагонального нітриду NbN_{0,8} на дифрактограмі неможливо встановити присутність кубічного NbN оскільки всі дифракційні максимуми кубічного NbN повністю накладаються на дифракційні максимуми тетрагонального NbN_{0,8}, у зв'язку з чим ми не виключаємо існування в даному зразку також кубічного NbN. На дифрактограмі продукту, одержаного при температурі азотування 1300 °C, дифракційні максимуми від нижчого нітриду Nb₂N вже не фіксуються. Подальше підвищення температури до 1400 °C призводить до зникнення нітридів ніобію з гексагональною і тетрагональною структурою. В попередніх двох зразках на куті $2\theta = 70,5^\circ$ був присутній широкий дифракційний максимум, що містив в собі піки (220) та (204) від тетрагонального NbN_{0,8}, тоді як за температури 1400 °C вже спостерігається вузька лінія, яку ми асоціюємо з одним дифракційним максимумом (220) кубічної структури. Це є свідченням того, що за даних умов термообробки утворюється нітрид ніобію саме з кубічною, а не тетрагональною структурою.

Оскільки для подальшого отримання кераміки найбільший інтерес представляє композит, азотований при температурі 1400 °C, ми додатково дослідили його морфологію методом сканувальної електронної мікроскопії (рис. 2). Для аналізу структури і локального хімічного складу зразків використовували мікроскоп з польовою емісією Tescan MIRA3 LMU SEM, оснащений спектрометром X-Max 80 EDS з програмним забезпеченням INCA. Світлі частинки на представленому зображенні мікроструктури являють собою NbN, а чорні — β -Si₃N₄. Нітриди ніобію рівномірно розподілені в матриці з β -Si₃N₄ та здебільшого мають розмір 1–3 мкм, проте спостерігаються і частинки порошку розміром до 10 мкм.

Одержану в результаті азотування при 1400 °C композиційну порошкову суміш ущільнювали методом іскро-плазмового спікання.

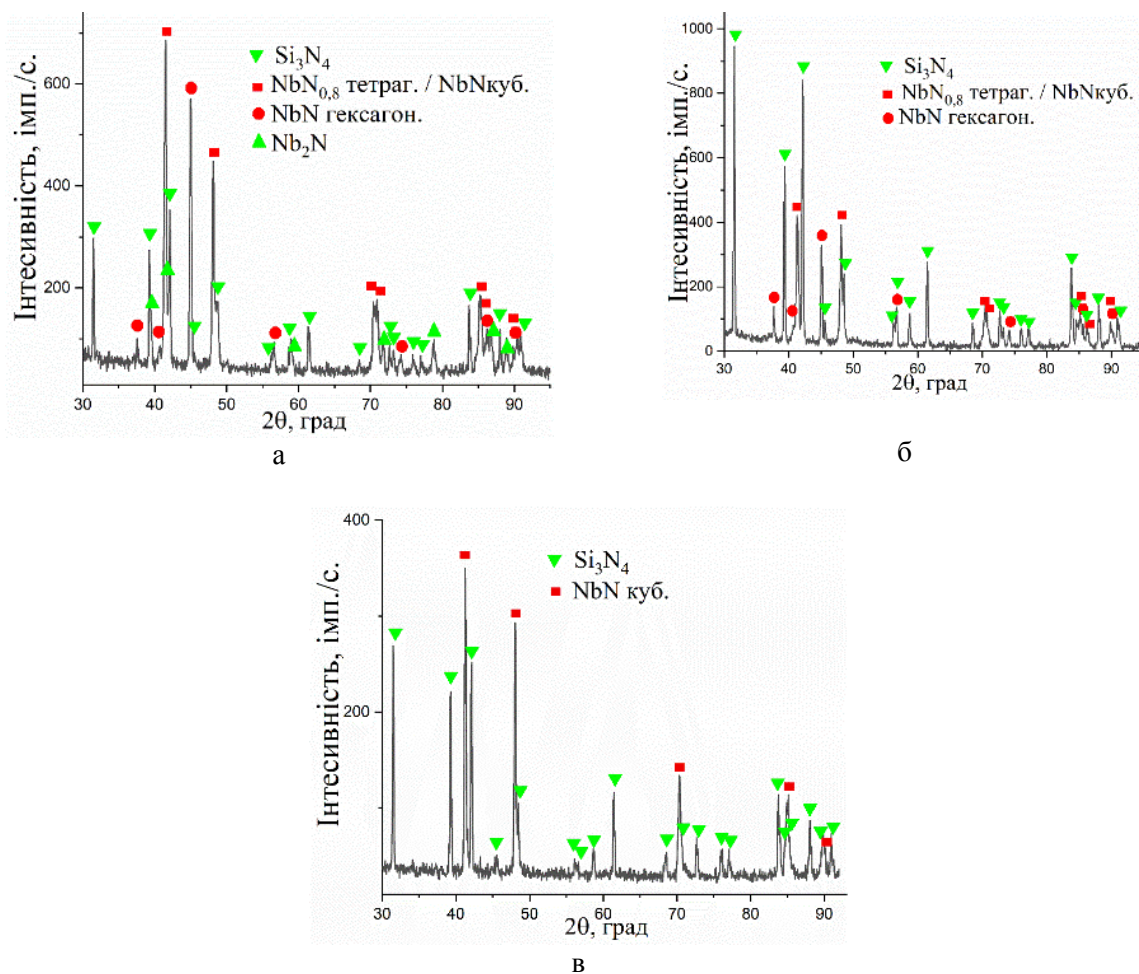


Рис. 1. Дифрактограми продуктів двостадійного синтезу реакційної суміші Si_3N_4 –20% (об) NbN при різних температурах азотування: а) 1200 °С, б) 1300 °С, в) 1400 °С

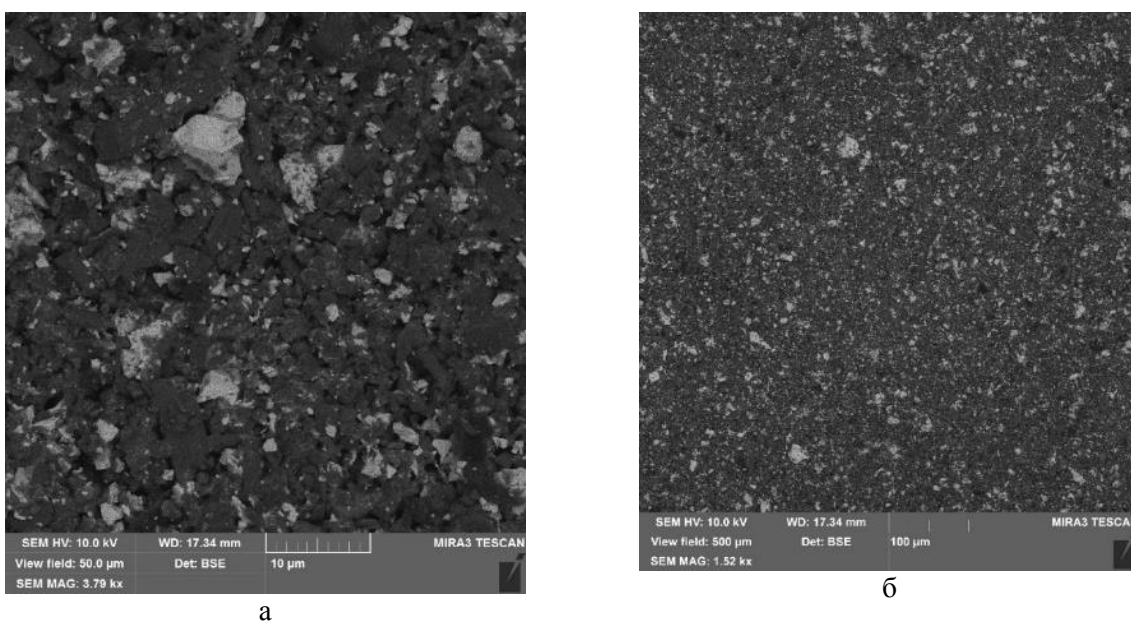


Рис. 2. SEM зображення синтезованого порошку після термообробки у вакуумі при 1000 °С впродовж 1 год та азотування при 1400 °С впродовж 2 год.

Для інтенсифікації процесу ущільнення композитів на основі Si_3N_4 до суміші порошків додають оксиди, які під час спікання утворюють рідку фазу [12, 13]. В нашому випадку до синтезованого композиту додали порошки Y_2O_3 та Al_2O_3 в кількості 6% (об.) та 5% (об.) відповідно.

Консолідацію порошкових сумішей проводили методом іскро-плазмового спікання (ІПС). Спікання виконували на установці FCT - HPD25 виробництва FCT Systems GmbH. Завантаження порошкової суміші для установки FCT - HPD25 складало 9 г. Консолідація була проведена в графітовій прес-формі з внутрішнім діаметром 20 мм за максимальної температури 1800 °C та тиску 50 МПа при швидкості нагріву 100 °C/хв в атмосфері азоту. Дані по лінійній усадці порошків в процесі консолідації методом ІПС фіксували як переміщення верхнього пуансона при нерухомому нижньому. Температуру вимірювали пірометром на поверхні верхнього графітового пуансона.

Згідно даних РФА для зразків, спечених при максимальній температурі 1800 °C, матеріал є двофазним композитом, який складається з бета-модифікації нітриду кремнію та кубічного нітриду ніобію (рис. 3). Оксиди алюмінію та ітрію методом РФА не виявлено вірогідно через їх склоподібну аморфізовану структуру.

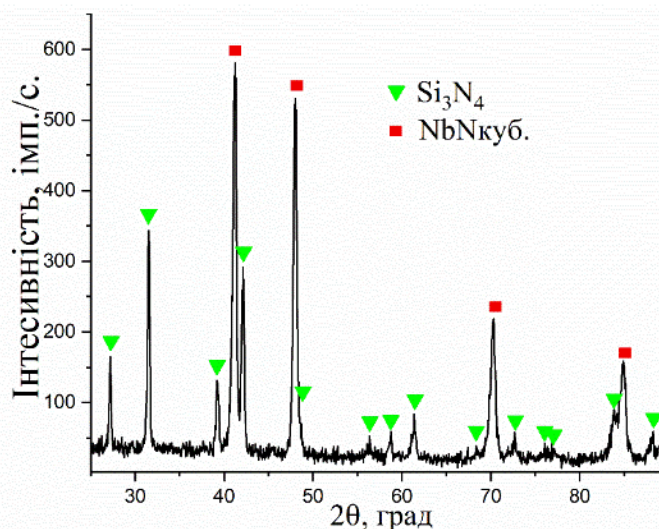


Рис. 3. Дифрактограма спеченого композиту Si_3N_4 -NbN

За даними кінетики ущільнення, при підвищенні температури понад 400 °C зафіксовано зростання лінійного розміру зразку (рис. 4). Це є наслідком впливу на матеріал двох конкуруючих процесів — термічного розширення та усадки з переважаючим впливом першого.

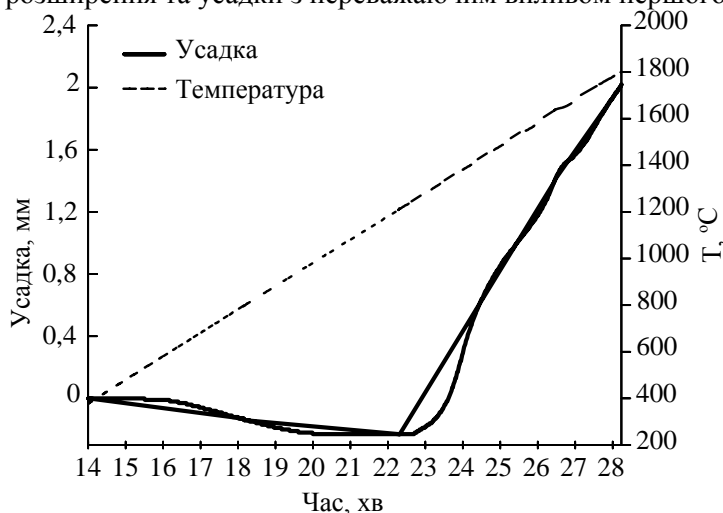


Рис. 4. Кінетика ущільнення та нагріву при спіканні композиту Si_3N_4 -20% (об.) NbN

Інтенсивне зростання швидкості усадки та зменшення лінійного розміру зразку починається за температури вище 1350 °C, що можна пов'язати з появою рідкої фази, яка активізує перегрупування та рекристалізацію частинок матеріалу. Виникнення рідкої фази за такої температури пояснюється результатом взаємодії оксидних домішок з поверхнею нітриду кремнію,

внаслідок чого утворюється відносно легкоплавка фаза SiO_2 . Згідно даних [14], поява рідкої фази в системі $\text{Y}_2\text{O}_3\text{M}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ відбувається за температури 1430°C . Врахуємо, що експериментально виміряна температура на поверхні пуансону відрізняється від реальної температури зразка. Як повідомляється в роботі [15], для умов ІПС нітриду кремнію різниця між виміряною та актуальною температурою матеріалу складає до 140°C на користь останньої. Це дає підстави вважати, що виміряна експериментально температура 1350°C відповідає реальній температурі зразку понад 1450°C , та розглядати початок рідкофазного спікання в системі $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{NbN}-(\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2)$ як причину інтенсивної усадки за цієї температури. Результат ущільнення ілюструє структура спечених зразків, наведена на рис. 5.

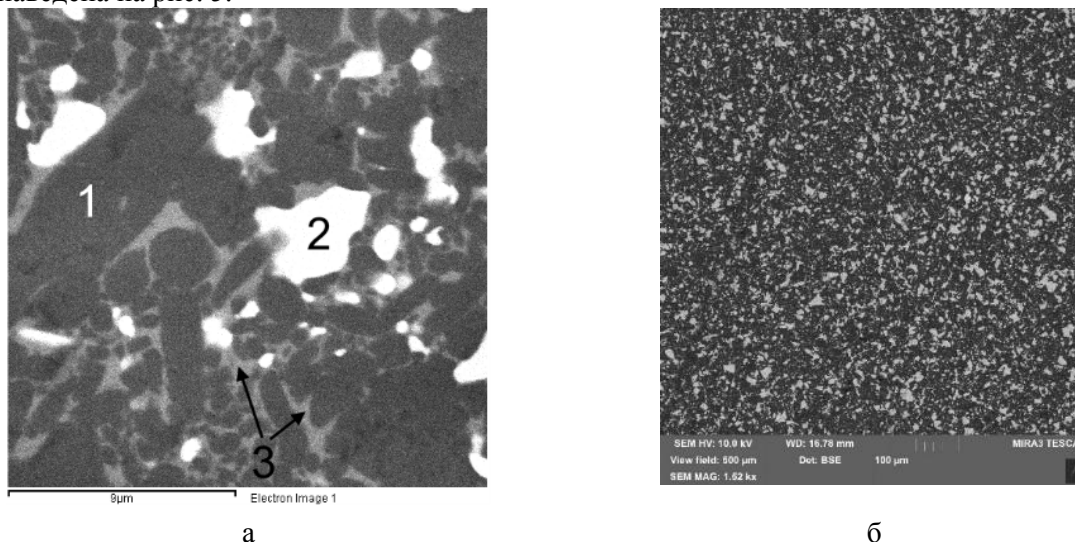


Рис. 5. Структура спеченого композиту $\text{Si}_3\text{N}_4-20\%$ (об.) NbN в полі зору (а) $10\ \mu\text{м}$ та (б) $500\ \mu\text{м}$; 1 – Si_3N_4 , 2 – NbN , 3 – $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$

Згідно даних спектроскопії, матеріал складається з зерен нітриду $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ характерної голчатої форми темного кольору, зерен нітриду ніобію світлого кольору та прошарків оксидної фази сірого кольору, морфологія якої свідчить про її рідкофазне походження (рис. 5а). Отриману структуру можна охарактеризувати як достатньо однорідну та бездефектну з рівномірним розподілом компонентів (рис. 5б). Розмір зерен складає $0,5-10\ \mu\text{м}$ для нітриду кремнію та $0,5-5\ \mu\text{м}$ для нітриду ніобію.

Густина виміряна гідростатичним зважуванням отриманих зразків на рівні $4,24\ \text{г/см}^3$, порівняно з розрахованим адитивним значенням $4,28\ \text{г/см}^3$ дозволяє говорити про високу відносну густину спеченого композиту, яка перевищує 99%.

Порівняння виміряної гідростатичним зважуванням густини отриманих зразків, що становила $4,24\ \text{г/см}^3$, з її розрахованим адитивним значенням $4,28\ \text{г/см}^3$ дозволяє говорити про високу відносну густину спеченого композиту, яка перевищує 99%.

ДюрOMETричний аналіз проведено на твердомірі ММТ-3 (Buehler, США). Було використано стандартний метод виміру твердості за Віккерсом при навантаженні $100-300\ \text{г}$. За даними дюрOMETричного аналізу, середня твердість композиту складає $16,6 \pm 0,5\ \text{ГПа}$. Ці значення поступаються довідковим даним твердості чистого нітриду кремнію, проте переважають твердість композиту $\text{Si}_3\text{N}_4-20\%\text{TiN}$, отриманого гарячим пресуванням за температури 1800°C , що становила $14\ \text{ГПа}$ [16].

Висновки. Досліджено вплив температури азотування на попередньо витриману у вакуумі при 1000°C суміш $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4-39,6\%$ (мас.) Nb . На основі цих даних обрано режим, який дозволяє отримувати композиційний порошок $\text{Si}_3\text{N}_4-20\%$ (об.) NbN , в якому весь ніобій знаходиться у виді вищого нітриду ніобію кубічної структури. З даного композиційного порошку методом іскроплазмового спікання успішно отримано кераміку зі щільністю понад 99% від теоретичного значення. Мікроструктура спеченої кераміки демонструє дрібнозернисту структуру, рівномірний розподіл частинок нітриду ніобію та відсутність ознак будь-яких фазових перетворень під час спікання. Отримана кераміка володіє високою твердістю та є перспективною для подальшого дослідження на ній ефекту самозаліковування дефектів, зважаючи на рівномірний розподіл в об'ємі матеріалу залікуючої фази NbN .

Список використаної температури

1. Song G. M., Pei Y. T., Sloof W. G., Li S. B., De Hosson J. T. M., Van der Zwaag, S. (2008). Oxidation-induced crack healing in Ti₃AlC₂ ceramics. *Scripta Materialia*, 58(1), 13-16.
2. Zgalat-Lozynskyy O., Kud I., Ieremenko L., Krushynska L., Zyatkevych D., Grinkevych K., Ragulya A. (2022). Synthesis and spark plasma sintering of Si₃N₄-ZrN self-healing composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 42(7), 3192-3203.
3. Borodianska H., Krushinskaya L., Makarenko G., Sakka Y., Uvarova I., Vasylykiv O. (2009). Si₃N₄-TiN nanocomposite by nitration of TiSi₂ and consolidation by hot pressing and spark plasma sintering. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 9(11), 6381-6389.
4. Cansever N. (2007). Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 515(7-8), 3670-3674.
5. Ufuktepe Y., Farha A. H., Kimura S. I., Hajiri T., Karadağ F., Al Mamun M. A., Elsayed-Ali H. E. (2013). Structural, electronic, and mechanical properties of niobium nitride prepared by thermal diffusion in nitrogen. *Materials Chemistry and Physics*, 141(1), 393-400.
6. Manaud J. P., Poulon A., Gomez S., Le Petitcorps Y. (2007). A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC-Co tools. *Surface and Coatings Technology*, 202(2), 222-231.
7. Ju H., Ding N., Xu J., Yu L., Geng Y., Ahmed F. (2019). The tribological behavior of niobium nitride and silver composite films at elevated testing temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, 237, 121840.
8. Roch T., Gregor M., Volkov S., Čaplovičová M., Satrapinskyy L., Plecenik, A. (2021). Substrate dependent epitaxy of superconducting niobium nitride thin films grown by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 551, 149333.
9. Gao B., Xiao X., Su J., Zhang X., Peng X., Fu J., Chu P. K. (2016). Synthesis of mesoporous niobium nitride nanobelt arrays and their capacitive properties. *Applied Surface Science*, 383, 57-63.
10. Boatema, L. (2018). Self-healing Al₂O₃ ceramics: Selection and testing of novel healing particles. *Dissertation*
11. Lytvyn R., Kud I., Myslyvchenko O., Medyukh R., Krushynska L., Zgalat-Lozynskyy O. (2024). Synthesis of highly disperse NbSi₂-Si₃N₄ and Si₃N₄-NbN composite powders. *International Journal of Applied Ceramic Technology*.
12. Kud I., Ieremenko L. I., Krushynska L. A., Zyatkevych D. P., Zgalat-Lozynskyy O. B., Shyrokov O. V. (2020). Synthesis and Consolidation of Powders Based on Si₃N₄-Zr. In *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications: Selected Proceedings of the 7th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO2019), 27-30 August 2019, Lviv, Ukraine* (pp. 23-33). Springer International Publishing.
13. Zamula M. V., Derevyanko A. V., Kolesnichenko V. G., Zgalat-Lozinskii O. B., Ragulya A. V. (2015). Production of products of various shapes from Si₃N₄-based refractory compounds by spark plasma sintering. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 54, 8-15.
14. He L., Huang N., Lu D., Sheng P., Zou W. (2023). A study on the effects of liquid phase formation temperature and the content of sintering aids on the sintering of silicon nitride ceramics. *Crystals*, 13(7), 1099.
15. Yucheng W., Zhengyi F. (2002). Study of temperature field in spark plasma sintering. *Materials Science and Engineering: B*, 90(1-2), 34-37.
16. Gao L., Li J., Kusunose T., Niihara K. (2004). Preparation and properties of TiN-Si₃N₄ composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(2), 381-386.

Рецензент: Олександр Дерев'янок, ст. наук. співр. від. Термомеханічної обробки тугоплавких матеріалів, к.т.н.