

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВС ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ ПОРОШКОВ НИТРИДОВ

В.В. Загоржевский\*, В.Э. Лорян, И.П. Боровинская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

\* [zakvl@ism.ac.ru](mailto:zakvl@ism.ac.ru)

Порошки нитридов широко используются для производства функциональной и конструкционной керамики, для нанесения защитных и декоративных покрытий. Многие из порошков производились за границей РФ. Например, композиционный порошок (КП)  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  производили в Латвии на ОАО «НЕОМАТ» г. Рига методом плазмохимического синтеза (ПХС), а порошок нитрида циркония в Украине на Донецком заводе химических реактивов. В последнее время приобрести эти порошки стало невозможно или очень дорого. Для исключения зависимости от зарубежных поставщиков, в ИСМАН в рамках выполнения государственных контрактов были проведены научно-исследовательские работы, с целью разработки технологий СВС для получения композиционного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  на основе альфа фазы нитрида кремния (аналога композиции производства ОАО «НЕОМАТ») и порошка нитрида циркония.

## **Композиция $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$**

Цель работы – разработка технологии получения композиционного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  на основе альфа модификации нитрида кремния методом СВС для изготовления высокопрочных керамических материалов, работающих в условиях высоких температур и давлений. Изготовление экспериментальных образцов КП.

Эксперименты по синтезу КП на основе нитрида кремния выполняли в промышленном реакторе СВС-30, с рабочим объемом 30 литров. Метод СВС позволяет осуществить синтез композиции в одну стадию. Такой подход важен с точки зрения однородного распределения вторичных фаз, формирования межзеренной фазы на этапе синтеза порошка в виде тугоплавких силикатов и предотвращения образования крупных скоплений стеклофазы в спекаемом материале [1–3], что позволит удешевить производство керамики.

Известно, что активаторы спекания ( $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и пр.) которые используются для получения керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  являются катализаторами  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перехода,

который начинается при температуре около 1450°C и выше. При разработке технологии необходимо было решить две взаимоисключающие задачи. Провести синтез альфа фазы нитрида кремния в присутствии активатора спекания – оксида магния. При этом надо было получить альфа фазу нитрида кремния и вторичную, тугоплавкую фазу, силикат магния. Первоначально, для решения этой задачи была применена методика синтеза альфа фазы нитрида кремния с участием газифицирующихся добавок (ГД). Однако было выяснено, что при использовании ГД оксид магния, введенный в состав реакционной шихты, взаимодействует с продуктами разложения ГД с образованием, фторида магния, что неприемлемо, поскольку  $MgF_2$  не является спекающей добавкой и имеет низкую температуру плавления (1263°C). Наличие примеси  $MgF_2$  в спекаемом порошке, приведет к деградации свойств керамического материала, особенно при высоких температурах.

Дальнейшие исследования проводили на основе шихты общего состава  $Si-Si_3N_4-MgO$  без участия ГД. Для реализации низкотемпературного режима синтеза применили ранее разработанную методику синтеза альфа- $Si_3N_4$  с использованием субмикронного порошка кремния [4].

Экспериментально установлено, что при введении 5–6%  $MgO$  в состав шихты температура горения возрастает на 40–50°C и одновременно снижается содержание альфа фазы в продукте синтеза. Уменьшение доли  $Si$  в шихте не привело к росту альфа фазы. Анализ параметров экспериментов показал, что содержание альфа фазы в КП зависит не только от температуры синтеза, но и в значительной мере от содержания примеси кислорода в исходных компонентах шихты. Также установлено, что добавка  $MgO$  незначительно влияет на фазовый состав продуктов синтеза. Меры принятые по снижению доли примеси кислорода в исходных компонентах с 2,5–3 %масс. до 0,8–1,4 %масс. позволили синтезировать композицию  $Si_3N_4-MgO$  с содержанием альфа фазы до 95%масс. при температурах 1600–1700°C. Таким образом, было установлено, что при синтезе КП на  $\alpha \rightarrow \beta$  переход в основном влияет не оксид магния, а содержание кислорода в порошке кремния и разбавителе (нитриде кремния).

Использование более чистых по примеси кислорода компонентов шихты позволило использовать более крупный порошок кремния и проводить синтез альфа фазы нитрида кремния при температурах до 1700°C. По результатам исследований были изготовлены

экспериментальные партии композиционных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  с содержанием 4–5% MgO, 90–95% масс. альфа фазы,  $d_{50}=1,3\text{--}1,6$  мкм.

В ОНПП «Технология» на основе КП альфа- $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$  был разработан горячепрессованный материал ОТМ 929, который по своим физико-механическим свойствам существенно превосходит разработанный в середине 90-х годов материал ОТМ 922 на основе смеси СВС  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{+MgO}$ . Новый материал близок по своим параметрам к материалу ОТМ 917, получаемому из композиционного порошка ПХС. В процессе испытания образцов КП была установлена взаимосвязь между содержанием примеси кислорода в КП и прочностными характеристиками керамики при температурах свыше 1200°C. Разработанный материал ОТМ-929, обладает совокупностью хороших физико-механических и стабильных диэлектрических свойств и может быть использован для изготовления ударопрочных и радиопрозрачных изделий конструкционного назначения, а также изделий триботехнического назначения. Сравнительные характеристики образцов материалов ОТМ 922, ОТМ 917 и ОТМ 929 представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-механические свойства образцов керамики.

Свойства	ОТМ-922 (Смесь $\text{Si}_3\text{N}_4\text{+MgO}$ )	ОТМ-917 (ПХС)	ОТМ-929 (КП)
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,00–3,20	3,17–3,24	3,10–3,16
Открытая пористость, %	0,5–1,0	0,0	до 1,6
Предел прочности при изгибе, МПа при 20 °С	470–700	340–830	670–920
1000 °С	–	–	470–510
1200 °С	–	440–740	300–460
1400 °С	–	–	265–285
Трещиностойкость, ( $K_{Ic}$ ) МПа·м <sup>1/2</sup> при 20 °С	6,0–7,5	5,5–8,5	6,6–8,0
1200 °С	–	4,5–6,5	8,1–9,4
1400 °С	–	–	4,0–4,8
Микротвердость, МПа	14000–16000	13800–14100	15640–17710
$\epsilon$ при 20 °С	7,8–7,9	7,6–7,8	7,7–7,8
$\text{tg}\delta \cdot 10^4$ при 20 °С	110–126	до 25	16–27
Рабочая температура, °С	500–800	1200–1300	1200–1300 1400 (кратковременн о)

По мнению разработчика, материал ОТМ 929 имеет большой потенциал повышения уровня высокотемпературной прочности, реализация которого возможна при проведении комплексных работ по оптимизации технологии СВС в части минимизации содержания примесей и доработке технологии горячего прессования [5].

### **Нитрид циркония**

Эксперименты проводили в лабораторном реакторе СВС-8, с рабочим объемом 8 литров. Для проведения исследований были использованы две марки порошка циркония полученных разными способами: порошок циркония марки ПЦрК-1 получен методом кальций-термического восстановления двуокси циркония; порошок циркония марки ПЦЭ-ЗР – методом электрохимического осаждения.

Для определения оптимального состава шихты были проведены эксперименты по синтезу нитрида циркония с разным содержанием циркония. Содержание циркония изменяли от 30 до 100 %масс. Начальное давление азота – 50 атм. В результате экспериментов установлено, что при снижении доли порошка циркония марки ПЦрК-1 в шихте с 60 до 50 %масс., содержание азота возрастает и достигает максимального значения 11,6 %масс. при 50 %масс. порошка циркония в шихте. При дальнейшем снижении доли циркония в шихте содержание азота падает и при 30 %масс. циркония шихта не воспламеняется. Таким образом, наиболее оптимальным составом является шихта с содержанием порошка циркония 50 %масс.

При использовании порошка циркония марки ПЦЭ-ЗР наблюдался рост содержания азота в продукте синтеза при снижении доли порошка Zr в шихте. Максимальное содержание азота, 13,1 %масс., было достигнуто при 60 %масс. При дальнейшем снижении Zr в шихте до 55 %масс. процесс горения не инициировался. Что объясняется крупным размером частиц (рис. 1).

Для изучения влияния начального давления азота на степень азотирования были использованы составы с оптимальным содержанием порошка циркония. Начальное давление азота изменяли от 30 до 80 атм. Эксперименты показали, что с увеличением начального давления азота, степень азотирования возрастает. Максимальное содержание азота в ZrN полученном из порошка циркония марки ПЦрК-1 составило 12,0 %масс. при начальном давлении синтеза 80 атм.

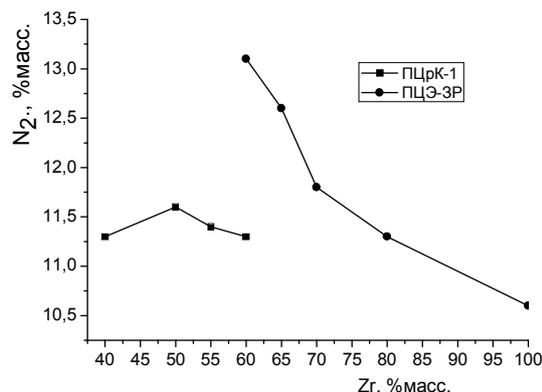


Рис.1. Зависимость содержания азота в нитриде циркония от состава шихты,  $P_{N_2}=50$ атм.-ПЦр-К,  $P_{N_2}=80$ атм. ПЦЭ-3Р.

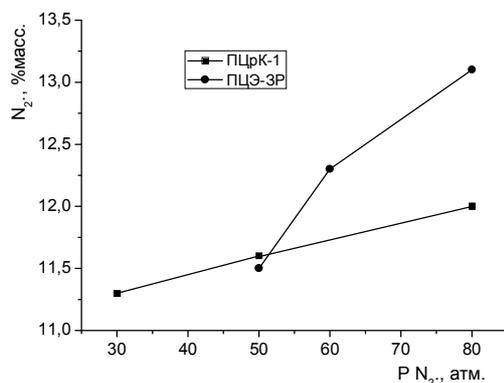


Рис. 2. Зависимость содержания азота в нитриде циркония от начального давления азота.

Максимальное содержание азота в  $ZrN$  полученном из порошка циркония марки ПЦЭ-3Р составило 13,1%масс. при том же давлении (рис. 2).

Сравнительный анализ порошков полученных в оптимальных условиях по таким параметрам как содержание азота, примесь кислорода и фазовый состав, показал, что порошок  $ZrN$  полученный из порошка циркония марки ПЦЭ-3Р имеет наилучшие показатели. Содержание азота 13,1 %масс., кислорода 0,35 %масс., отсутствие вторичных фаз. В то же время наилучший порошок  $ZrN$  полученный из порошка циркония марки ПЦрК-1 имеет содержание азота 12,0 %масс., кислорода 1,84 %масс., наличие вторичной фазы  $ZrO_2$ , что обусловлено чистотой исходных компонентов. Начальные условия синтеза и характеристики продуктов синтеза приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнительная характеристика порошков нитрида циркония.

Марка порошка циркония	Начальное давление азота, ат	Химический состав, мас. %		Вторичная фаза – интенсивность, %
		N	O	
ПЦрК-1	80	12,0	1,84	ZrO <sub>2</sub> – 8,5 %
ПЦЭ-ЗР	80	13,1	0,35	ZrO <sub>2</sub> – 0 %
ZrN Донецкого завода химических реактивов	Печной способ	10,6	1,05	ZrO <sub>2</sub> – 2,5 % Zr – 3,0 %

В рамках импортозамещения выполнены исследования, касающиеся синтеза нитрида циркония методом СВС. Определены оптимальные условия синтеза нитрида циркония из порошков циркония марок ПЦрК-1 и ПЦЭ-ЗР. Разработана методика получения порошка нитрида циркония. Изготовлены и исследованы опытные образцы. Порошки нитрида циркония, полученные методом СВС, по чистоте превосходят ранее используемые порошки ZrN Донецкого завода химических реактивов.

### Литература

1. L.Wang, S.Roy, W.Sigmund, F.Aldinger, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 1999, vol. 19, pp. 61–65.
2. V.V. Zakorzhevski, S.Yu. Sharivker, I.P. Borovinskaya, *Inter. J. of SHS*, vol. 8, no. 2, pp. 165–176.
3. R. Pampuch, J. Lis, L. Stoberski, E. Ermer, *Inter. J. of SHS*, 1993, vol. 2, no. 3, pp. 49–55.
4. В.В. Закоржевский, И.П. Боровинская, Порошковая металлургия, №7/8, (2009) 3-9.
5. Л.А. Чевыкалова, И.Ю. Келина, И.Л. Михальчик, Л.А. Плясункова, А.В. Аракчеев, В.В. Закоржевский, В.Э. Лорян, *Новые огнеупоры*, 2014, № 10, стр. 31–36.