

Композиційні порошки системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$ електротехнічного призначення

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

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

Досліджено поведінку реакційної суміші $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Zr}$ у вакуумі в температурному інтервалі 700—1450 °С. Продуктом твердофазної взаємодії за температури 1000 °С є дисперсний порошок, з якого після наступного його азотування одержано композиційний матеріал $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$. Вивчено процес отримання нітридної кераміки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$ в широкій концентраційній області (11—33% (об.) ZrN). Іскроплазмове спікання дозволило одержати зразки з відносною щільністю більш як 95% від теоретичної за температури 1750 °С. Це зумовлено утворенням неперервної електропровідної тривимірної сітки із частинок ZrN .

Ключові слова: нітриди кремнію та цирконію, вакуум, азотування, іскроплазмове спікання.

Нітрид кремнію завдяки поєднанню високої твердості, високотемпературної міцності, термостійкості та стійкості до окиснення є одним з найбільш перспективних керамічних матеріалів. Введення в нітрид кремнію електропровідних тугоплавких сполук, таких як нітриди (TiN , ZrN), бориди (TiB_2 , ZrB_2) та карбіди (TiC) перехідних металів з питомим опором в інтервалі $(1,4\text{—}5,3)\cdot 10^{-5}$ Ом·см, дозволяє не тільки надати нітридокремнієвому матеріалу електропровідність, але також суттєво підвищити твердість, тріщиностійкість, міцність за кімнатної температури та ущільнювальність зі спіканням і проводити його механічну обробку економічним електроіскровим методом [1, 2]. Висока електропровідність композиційної кераміки на основі нітриду кремнію та перелічених електропровідних сполук забезпечила її використання в нагрівачах, запальниках та теплообмінниках.

Нітрид цирконію, що має високі електропровідність, міцність і температуру плавлення, відповідає основним вимогам до електропровідної зміцнювальної фази у нітриді кремнію [3]. Оскільки різниця між питомими електроопорами нітридів кремнію ($\sim 10^{13}\text{—}10^{14}$ Ом·см) і цирконію ($4,0\cdot 10^{-5}$ Ом·см) надзвичайно велика, питома електропровідність композиційної кераміки в першу чергу залежить від неперервності електропровідної тривимірної сітки з частинок ZrN , його вмісту і гомогенності розподілу в композиційній кераміці [4, 5].

Електропровідність композиційної кераміки системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$, як типової системи ізолятор—провідник, має проявляти перколяційну поведінку, що характеризується різким зниженням питомого опору за певного вмісту електропровідної фази [6]. Вміст електропровідної фази, за якого

© І. В. Кудь, Л. І. Єременко, Л. А. Крушинська, О. В. Широков,
О. Б. Згалат-Лозинський, Д. П. Зяткевич, І. В. Уварова, 2018

утворюється електропровідна сітка, називається перколяційною концентрацією або перколяційним порогом. Оскільки цей параметр в значній мірі залежить від технологічних режимів одержання матеріалу, дисперсності і форми частинок, найбільш доцільно визначати його експериментально за концентраційними залежностями питомої електропровідності [4].

Для створення композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук із гомогенним розподілом компонентів та однорідним характером розвитку структурних перетворень доцільно використовувати прекурсори, до складу яких входять всі потрібні в кінцевій композиційній системі складові. Основними вимогами до прекурсорів є:

термодинамічна нестабільність за відносно низьких температур порівняно з термодинамічною стійкістю продуктів взаємодії;

повнота проходження реакції.

Наші попередні дослідження в напрямку розробки методів одержання нітридних композиційних матеріалів [7], а також літературні дані [8] свідчать про перспективність використання як вихідних компонентів силіцидів перехідних металів (прекурсорів), до складу яких входять всі складові продукту їх азотування. Однак застосування дисиліцидів прекурсорів не дозволяє в процесі їх азотування одержати нітридні композиційні матеріали в широкій концентраційній області.

Відомо, що завдяки фазовим переходам в процесі розкладу складних речовин можна отримати активні компоненти, які є вихідними компонентами для синтезу нових сполук. Прикладом цього процесу є взаємодія у вакуумі металу і нітриду кремнію як кремнійвмісного компонента [9]. Метал прискорює процес розкладу нітриду кремнію за температур, значно нижчих за температуру розкладу чистого Si_3N_4 у вакуумі. Завдяки високій активності компонентів розкладу нітриду кремнію в процесі їх взаємодії з металом з'являється можливість одержати високодисперсний продукт — нітрид або силіцид металу [10].

Метою роботи є дослідження можливості отримання дисперсних композиційних порошків $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$ в широкій концентраційній області в процесі азотування прекурсору — продукту взаємодії у вакуумі цирконію з нітридом кремнію.

Методика експерименту

Вихідними матеріалами взято порошки α - і β - Si_3N_4 та Zr. Реакційні шихти для рівномірного розподілу компонентів змішували в планетарному млині типу Pulverizette-6 в середовищі етилового спирту. Термообробку гомогенізованих і попередньо брикетованих порошкових реакційних сумішей проводили в електровакуумній печі СНВ-1.3,1/20-И1 у вакуумі $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ Па в інтервалі температур 750—1400 °С та в середовищі азоту за температури 1000—1200 °С.

Продукти твердофазної взаємодії у вакуумі та середовищі азоту досліджували методом рентгенофазового аналізу (РФА). Зйомку здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 з використанням відфільтрованого мідного випромінювання. Вміст азоту в кінцевому продукті визначали методом хімічного аналізу за стандартною методикою.

Дослідження консолідації одержаних композиційних порошків $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$ з різним співвідношенням компонентів в суміші проведено з

використанням іскроплазмового спікання (ІПС) на устаткуванні HD25 виробництва FCT Systems GmbH (максимальна температура — 2400 °С, прикладений тиск — до 250 кН, максимальний струм — 8000 А, максимальна напруга — 10 В, середовище — вакуум, газ). Всі із перерахованих параметрів фіксували під час експериментів для верифікації та можливості повторення на подібному обладнанні з метою масштабування процесу. В графітову матрицю з графітовими пуансонами завантажували 5 г суміші порошків. Температуру вимірювали на внутрішній поверхні верхнього графітового пуансону за допомогою цифрового пірометра.

Обговорення результатів експерименту

Результати дослідження твердофазної взаємодії реакційних сумішей у вакуумі за реакцією $\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{Zr} = 4\text{ZrN} + 3\text{Si}$ з використанням нітриду кремнію двох модифікацій $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 + 4\text{Zr}$ (1) і $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + 4\text{Zr}$ (2) представлено в табл. 1.

Дослідження поведінки реакційної суміші 1 у вакуумі під дією температурного чинника показало, що вже за температури 750 °С має місце твердофазна взаємодія на границях зерен цирконію та $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, про це свідчить утворення твердого розчину азоту в цирконії ($\alpha\text{-ZrN}_{0,28}$) за механізмом контактної дифузії. Розчинність азоту в $\alpha\text{-Zr}$ за цієї температури складає 4,8% (мас.) [11]. Збільшення температури взаємодії до 1000 °С приводить до утворення нітриду цирконію та появи силіцидних фаз цирконію внаслідок контактної дифузії кремнію у цирконій. Окрім новоутворених нітридних і силіцидних фаз, в продуктах взаємодії за 750—1000 °С зберігається значна кількість $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ і сліди вільного кремнію. За температури 1450 °С відбувається повний розклад нітриду кремнію, а основними фазами є ZrN та ZrSi_2 .

Згідно з даними хімічного аналізу, вміст азоту в продуктах взаємодії в інтервалі температур 750—1000 °С зберігається і відповідає його вмісту у вихідній реакційній суміші 9,8% (мас.). В продуктах термообробки за температури 1450 °С виявлено добре сформовану фазу ZrN та силіцидні фази цирконію, де вміст азоту складає 8,2% (мас.). Незначна різниця у вмісті азоту в продуктах вихідної реакційної суміші вказує на те, що практично вся кількість азоту взяла участь у твердофазній взаємодії, а його втрата в умовах високого вакууму незначна і складає 1,6% (мас.).

Т а б л и ц я 1. Взаємодія Si_3N_4 і Zr в процесі термообробки у вакуумі протягом 1 год

Реакційна суміш	Температура, °С	Фазовий склад	Вміст азоту, % (мас.)
1	750	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4, \alpha\text{-ZrN}_{0,28}$	9,7
2		$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4, \alpha\text{-ZrN}_{0,28}, \text{ZrN}$	—
1	1000	$\alpha\text{-Zr}_2\text{N}, \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4, \text{ZrN}, \alpha\text{-ZrN}_{0,28}, \text{Zr}_2\text{Si}, \text{ZrSi}, \text{Si}$	9,8
2		$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4, \text{ZrN}, \alpha\text{-Zr}_2\text{N}, \text{Zr}_5\text{Si}_3, \text{Zr}_2\text{Si}, \text{ZrSi}, \text{Si}, \alpha\text{-Si}_3\text{N}_4(\text{сліди})$	—
1	1450	$\text{ZrN}, \text{Zr}_2\text{Si}, \text{ZrSi}$	8,2
2		$\text{ZrN}, \text{ZrSi}_2, \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	—

Аналіз даних РФА реакційної суміші 2 свідчить, що твердофазна взаємодія цієї суміші також починається в результаті контактної дифузії азоту в цирконій. Завдяки досить високій швидкості самодифузії азоту в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($D_i = 6,8 \cdot 10^2 \exp(-777,5/RT) \text{ м}^2/\text{с}$) в порівнянні з самодифузією азоту в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($D_i = 1,2 \cdot 10^{-16} \exp(-233,2/RT) \text{ м}^2/\text{с}$) [12] твердофазна реакція проходить більш інтенсивно. За температури 750 °С в продуктах термообробки, окрім $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, фіксується утворення твердого розчину $\alpha\text{-ZrN}_{0,28}$ і фази ZrN. Збільшення температури до 1000 °С приводить до утворення як нітридних ($\alpha\text{-Zr}_2\text{N}$, ZrN), так силіцидних фаз цирконію (Zr_3Si_3 , Zr_2Si , ZrSi). Крім того, присутні вільний кремній та фаза $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Утворення $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ за 1000 °С важко пояснити. Згідно з літературними даними [12], ця сполука формується тільки через газову фазу, а перехід $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ неможливий. Існує думка, що $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [13] є оксинітридом кремнію ($\text{Si}_{11,5}\text{O}_{0,5}\text{N}_{15}$) і представляє собою дефектну структуру, в якій атоми азоту заміщені атомами кисню. Крім того, структура $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ стабілізується вільним кремнієм. Продуктом твердофазної взаємодії за температури 1450 °С є суміш ZrN, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ і невеликої кількості ZrSi_2 .

Таким чином, встановлено, що високотемпературна взаємодія у вакуумі цирконію з нітридом кремнію незалежно від його модифікації починається за температури 750 °С і приводить до утворення нітридних фаз цирконію. Можна вважати, що твердофазна взаємодія у вакуумі протікає за механізмом реакційної дифузії азоту, а потім кремнію на границях розділу фаз цирконію і нітриду кремнію. В продуктах вакуумної обробки за температури 1000 °С, окрім нітридів цирконію, виявлено наявність нижчих силіцидних фаз Zr_2Si та ZrSi. Підвищення температури до 1450 °С приводить до повної дисоціації $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ і одержання двофазного продукту ZrN і ZrSi_2 . У випадку $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ повної дисоціації нітридокремнієвої складової не спостерігається. Одержаний порошок має наступний фазовий склад: ZrN, ZrSi_2 і $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Аналіз експериментальних даних дозволяє зробити висновок про доцільність використання високоактивного продукту вакуумної твердофазної взаємодії за температури 1000 °С як прекурсору для одержання композиційного матеріалу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$ в процесі наступного азотування (в єдиному циклі).

В табл. 2 представлено дані РФА продуктів азотування суміші 1. Згідно з рентгенівськими даними продуктів азотування, оптимальним режимом отримання композиційного матеріалу $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$ в єдиному

Т а б л и ц я 2. Результати взаємодії Si_3N_4 + Zr (суміш 1)

Дослід	Режим синтезу			Фазовий склад	Вміст азоту, % (мас.)
	Температура, °С	Час витримки, год	Середовище		
1	1000	1	Вакуум	ZrN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, ZrSi_2	11,7
	1000	1	Азот		
2	1000	1	Вакуум	ZrN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, ZrSi_2	12,7
	1100	1	Азот		
3	1000	1	Вакуум	ZrN, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	13,1
	1200	1	Азот		

циклі є вакуумний відпал за 1000 °С і азотування за 1200 °С на протязі 1 год. Кінцевий продукт потребував додаткового подрібнення і містив тільки нітридні фази цирконію та кремнію, які відповідають розрахованому складу 42% (об.) Si₃N₄ + 58% (об.) ZrN.

Спечений стан зразку (дослід 3) зумовлений, на наш погляд, зміною кінетики процесу утворення нітриду цирконію, кількість якого складає 58% (об.). В процесі вакуумної термообробки за температури 1000 °С швидкість утворення нітриду цирконію лімітується дифузією азоту по границях зерен Si₃N₄ за механізмом твердофазної дифузії, тоді як з напуском азоту швидкість процесу утворення нітриду цирконію зростає через збільшення поверхні, що безпосередньо контактує з газовою фазою (N₂). Це спричинило сприятливі умови для проходження реакції в режимі СВС і погоджується з високим значенням ентальпії утворення ZrN $\Delta H^\circ(1000) = 368,96$ кДж·моль⁻¹ [14].

Досліджено можливість одержання композиційного матеріалу в широкій концентраційній області від 10 до 40% (об.) нітриду цирконію за встановленими оптимальними режимами термообробки з метою визначення перколяційного порогу (вміст електропровідної фази ZrN), що забезпечує електропровідність композиційного матеріалу.

Характеристики продуктів твердофазної взаємодії реакційних сумішей з використанням нітриду кремнію двох модифікацій представлено в табл. 3. Хімічний аналіз показав, що встановлений режим термообробки, який поєднує в єдиному циклі вакуумний синтез прекурсору і його подальше азотування, дозволяє одержати композиційні матеріали, котрі за вмістом азоту максимально близькі до теоретичних. Зростання вмісту заліза в матеріалах, на наш погляд, зумовлено збільшенням кількості Si₃N₄, який спричиняє найбільший намел в процесі приготування реакційних сумішей в сталевих барабанах планетарного млина. Кількість цирконію, яка, за даними хімічного аналізу, наближається до його вмісту у вихідній суміші, вказує на високу відтворюваність технологічного процесу.

Дифрактограми продуктів твердофазної взаємодії представлено на рис. 1.

Т а б л и ц я 3. Дані хімічного аналізу продуктів термічної обробки за оптимальним режимом із реакційних сумішей різного складу Si₃N₄ + Zr

Склад, % (мас.)	Дані хімічного аналізу, % (мас.)				Розрахований склад готового продукту, % (об.)
	N		Zr	Fe	
	теор.	екс.			
α-Si₃N₄					
50Si ₃ N ₄ + 50Zr	23,8	22,1	—	0,2	67Si ₃ N ₄ + 33ZrN
64Si ₃ N ₄ + 36Zr	25,4	22,7	—	0,3	78Si ₃ N ₄ + 22ZrN
80Si ₃ N ₄ + 20Zr	29,7	30,4	21,6	—	89Si ₃ N ₄ + 11ZrN
β-Si₃N₄					
50Si ₃ N ₄ + 50Zr	23,8	19,7	—	0,3	67Si ₃ N ₄ + 33ZrN
64Si ₃ N ₄ + 36Zr	25,4	24,3	—	0,8	78Si ₃ N ₄ + 22 ZrN
80Si ₃ N ₄ + 20Zr	29,7	28,9	20,9	1,2	89Si ₃ N ₄ + 11ZrN

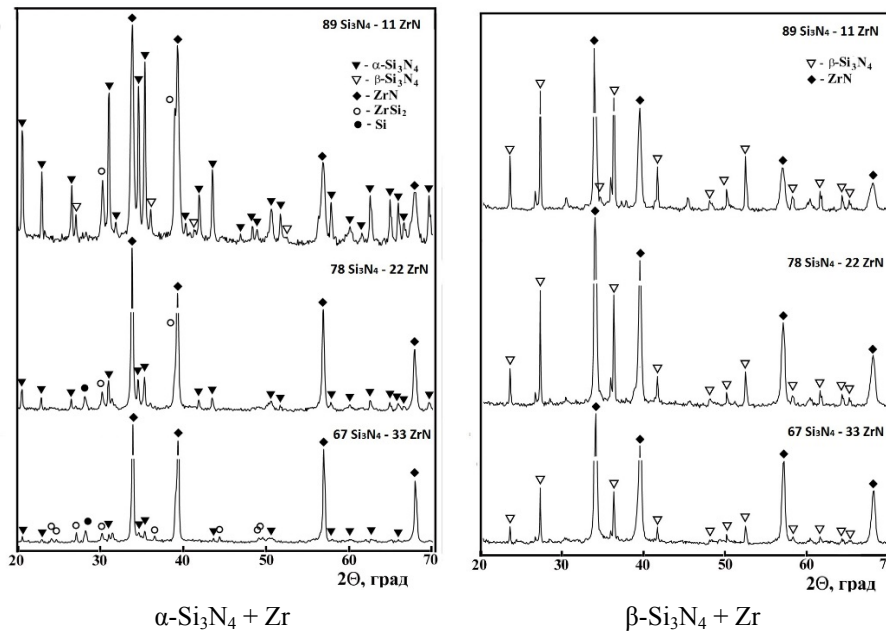


Рис. 1. Дифрактограми продуктів термічної обробки реакційних сумішей різного складу за оптимальним режимом.

У випадку реакційних сумішей, де як вихідний компонент використовували α - Si_3N_4 , у всіх складах, окрім основних фаз ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{ZrN}$), були присутні силіциди цирконію і вільний кремній. З використанням β - Si_3N_4 в усіх досліджених складах одержано двофазний продукт.

Проведений експеримент показав, що продуктом термообробки є безрозмельний дисперсний порошок композиційного матеріалу $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{ZrN}$. Присутність в складі реакційних сумішей $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Zr}$ більшої кількості фази Si_3N_4 (необхідної за реакцією) і меншої — металічного цирконію блокує небажаний процес СВС.

Результати іскроплазмового спікання одержаних дисперсних композиційних порошків Si_3N_4 — ZrN різного складу наведено на рис. 2. Іскроплазмове спікання проводили в наступному режимі: тиск $P = 40$ МПа, швидкість нагрівання — 70 $^\circ\text{C}/\text{хв}$, $T_{\text{max}} = 1750$ $^\circ\text{C}$ та ізотермічна витримка — 5 хв.

Експериментальні дані (рис. 2) свідчать, що для всіх складів композиційного матеріалу одержано неперервну електропровідну тривимірну сітку із частинок ZrN , яка забезпечує можливість застосування іскроплазмового методу спікання. Максимальна усадка для всіх складів відмічається за температури 1750 $^\circ\text{C}$. Для складу з максимальним

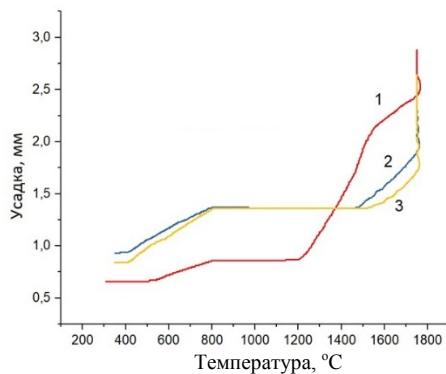


Рис. 2. Залежність усадки від температури іскроплазмового спікання композиційного матеріалу різних складів: 1 — $67\text{Si}_3\text{N}_4$ — 33ZrN ; 2 — $78\text{Si}_3\text{N}_4$ — 22ZrN ; 3 — $89\text{Si}_3\text{N}_4$ — 11ZrN .

вмістом провідної фази 33% (об.) ZrN початок усадки спостерігається в області температур нижче 1250 °С, тоді як для складів з 22 і 11% (об.) ZrN — за температури на 250—300 °С вище. Відносна щільність одержаних зразків досягала більш як 95% від теоретичної. Дані РФА зразків після спікання демонструють збереження фазового складу композиційних матеріалів.

Висновки

Встановлено, що процес вакуумної термообробки за температури 1000 °С реакційних сумішей $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Zr}$ дозволяє одержати прекурсор, у склад якого входять необхідні вихідні компоненти нітридної кераміки. Поєднання в єдиному циклі процесів вакуумної термообробки та азотування (1200 °С) приводить до отримання безрозмельних дисперсних порошків композиційних матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—ZrN}$ в широкому концентраційному діапазоні 11—33% (об.) ZrN.

З використанням іскроплазмового спікання одержано зразки за температури 1750 °С з відносною щільністю більш як 95% від теоретичної, що зумовлено утворенням неперервної електропровідної тривимірної сітки із частинок ZrN.

1. *Belossi A.* Development and characterization of electroconductive $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$ composites / A. Belossi, S. Guicciardi, A. Tampieri // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 1992. — **9**. — P. 83—93.
2. *Guo Z.* Microstructure and electric properties of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$ composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering / [Z. Guo, G. Blugan, R. Kirchner et al.] // *Ceram. Int.* — 1992. — **33**. — P. 1223—1229.
3. *Harrison R. W.* Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: A review / R. W. Harrison, W. E. Lee // *Adv. Appl. Ceram.* — 2016. — **115**, is. 5. — P. 294—307.
4. *Zivkovic Lj.* Microstructural characterization and computer simulation of conductivity in $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$ composites / [Lj. Zivkovic, Z. Nikolic, S. Boskovic, M. Miljkovic] // *J. Alloys Compd.* — 2004. — **373**. — P. 231—236.
5. *Zivkovic Lj. M.* Electrical properties and percolation concentration in $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$ based composites / Lj. M. Zivkovic, Z. Nikolic, S. Boskovic // *Key Eng. Mater.* — 2002. — **206—213**. — P. 1489—1492.
6. *Lux F.* Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials // *J. Mater. Sci.* — 1993. — **28**, is. 2. — P. 285—301.
7. *Крушинская Л. А.* Получение высокодисперсных композиционных порошков системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$. II. Структурно-фазовые превращения при азотировании порошка силицида титана / [Л. А. Крушинская, Г. Н. Макаренко, Г. С. Олейник и др.] // *Наноструктурное материаловедение*. — 2007. — № 1. — С. 84—90.
8. *Ade M.* Electroconductive ceramic composites with low-to-zero shrinkage during sintering / M. Ade, J. Haubelt // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2003. — **23**. — P. 1979—1986.
9. *Kurnetsov N. T.* Precursors for carbide, nitride and boride synthesis // *NATO Sci. series.* — Kluwer Academic Publishers, 1999. — P. 223—247.
10. *Харламов А. И.* Кинетика взаимодействия переходных металлов с нитридом кремния / А. И. Харламов, М. Э. Бондаренко, А. Н. Рафал // *Силициды и их применение в технике*. — Киев : Ин-т пробл. материаловедения АН УССР, 1990. — С. 35—40.
11. *Полищук В. С.* Интенсификация процессов получения карбидов, нитридов и композиционных материалов на их основе. — Севастополь : Вебер, 2003. — 327 с.

12. Андриевский Р. А. Нитрид кремния — синтез и свойства // Успехи химии. — 1995. — 64, № 4. — С. 311—329.
13. Косолапова Т. Я. Неметаллические тугоплавкие соединения / [Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Бартницкая и др.]. — М. : Metallurgia, 1985. — 224 с.
14. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: (Справ.) / Под ред. Косолаповой Т. Я. — М. : Metallurgia, 1986. — 928 с.

Композиционные порошки системы Si_3N_4 — ZrN электротехнического назначения

И. В. Кудь, Л. И. Еременко, Л. А. Крушинская, А. В. Широков,
О. Б. Згалат-Лозинский, Д. П. Зяткевич, И. В. Уварова

Исследовано поведение реакционной смеси $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Zr}$ в вакууме в температурном интервале 700—1450 °С. Продуктом твердофазного взаимодействия при температуре 1000 °С является дисперсный порошок, который при последующем его азотировании позволяет получить композиционный материал Si_3N_4 — ZrN . Изучен процесс получения нитридной керамики Si_3N_4 — ZrN в широкой концентрационной области (11—33% (об.) ZrN). Искроплазменное спекание позволило изготовить образцы с относительной плотностью свыше 95% от теоретической при температуре 1750 °С. Это обусловлено образованием непрерывной электропроводной трехмерной сетки из частиц ZrN .

Ключевые слова: нитриды кремния и циркония, вакуум, азотирование, искроплазменное спекание.

Composite powders of the Si_3N_4 — ZrN system for electrical application

I. V. Kud, L. I. Eremenko, L. A. Krushynska, O. V. Shyrovkov,
O. B. Zgalat-Lozynskyi, D. P. Zyatkevych, I. V. Uvarova

The behavior of $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Zr}$ reaction mixtures has been investigated in vacuum in the temperature range 700—1450 °C. The product of the solid-state interaction at a temperature of 1000 °C is disperse powder, which, during its subsequent nitriding, enables us to obtain a- Si_3N_4 — ZrN composite material. The process of preparation of the Si_3N_4 — ZrN nitride ceramics in the wide concentration range (11—33% (vol.) ZrN) has been studied. The spark plasma sintering has made it possible to obtain specimens with a density of above 95% of the theoretical density at a temperature of 1750 °C. This is connected with the formation of a continuous conductive three-dimensional network consisting of ZrN particles.

Keywords: silicon nitride, zirconium nitride, vacuum, nitriding, spark plasma sintering.