

УДК 546.82

СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КОМПАКТНОЙ КЕРАМИКЕ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАГРЕВА В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

© 2019 г. И. А. Ковалёв¹, А. И. Огарков^{1, *}, А. В. Шокодько¹, С. В. Шевцов¹, А. А. Коновалов¹, С. В. Канькин², А. А. Ашмарин¹, Г. П. Кочанов¹, А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334 Москва, Ленинский пр., 49

²Воронежский государственный университет, Россия, 394018 Воронеж, Университетская пл., 1

*e-mail: aogarkov@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 13.12.2018 г.

После доработки 17.01.2019 г.

Принята к публикации 04.02.2019 г.

Установлены фазовые и структурные превращения в приповерхностном слое компактной керамики на основе нитрида титана при высокотемпературном отжиге в вакууме, азоте и на воздухе. Образование оксидной фазы при термообработке керамики TiN_x на воздухе контролируется объемной диффузией кислорода из газовой среды через первоначально образующийся плотный слой рутила TiO_2 . После отжига керамики как в вакууме, так и в среде азота при 400–800°C ее фазовый состав сохраняется, зеренная структура не изменяется.

Ключевые слова: нитрид титана, керамика, окислительное конструирование, фазовые превращения, структура

DOI: 10.1134/S0002337X19070091

ВВЕДЕНИЕ

Нитриду титана свойственны высокая температура плавления, относительно низкое давление паров, термическая стойкость, высокая твердость, устойчивость к износу и коррозии, стойкость в химически агрессивных средах, высокая теплопроводность, биосовместимость [1–22]. Вследствие этого сохраняется интерес к созданию перспективных керамических материалов на его основе для применения в микроэлектронике, энергетике, медицине и т.д. и исследованию их поведения в экстремальных условиях, например в процессе высокотемпературного нагрева в газовых средах (в атмосфере воздуха, в среде азота и в вакууме).

Ранее изучены кинетика высокотемпературной нитридации титановой фольги [23], а также структура и твердость формирующейся керамики TiN_x [24].

Керамика, создаваемая посредством контролируемой нитридации металлических заготовок заданной формы [25–27], лишена недостатков, характерных для керамики, получаемой спеканием порошков; она обладает высокой плотностью и химической чистотой, отсутствием на границах зерен примесей кислородсодержащих фаз. Этот процесс обеспечивает технологическое преимущество по

сравнению с более сложными и многостадийными методами консолидации.

Цель данной работы – установление фазовых и структурных превращений в приповерхностном слое компактной керамики на основе нитрида титана при высокотемпературном отжиге в вакууме, азоте и на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы керамики получали контролируемой нитридизацией титановых лент длиной 60.0 и сечением 3.0×0.5 мм (марка ВТ 1-0) при 1500°C в течение 100 мин, при 1700°C в течение 60 мин и при 2000°C в течение 60 мин [25, 26]. Давление азота (квалификация “ос. ч.”) в реакторе поддерживали на уровне $(1.2 \pm 0.1) \times 10^5$ Па, температуру контролировали пирометром (погрешность $\pm 20^\circ\text{C}$).

Фазовый состав приповерхностного слоя образцов керамики (~ 5 мкм) исследовали методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брегга–Брентано с использованием CuK_α -излучения (прибор СУР-01 “Реном”). Анализ полученных дифрактограмм проводили с построенным шкалы интенсивности как функции квадратного корня для обнаружения пиков слабой интенсивности и установления наличия слабых

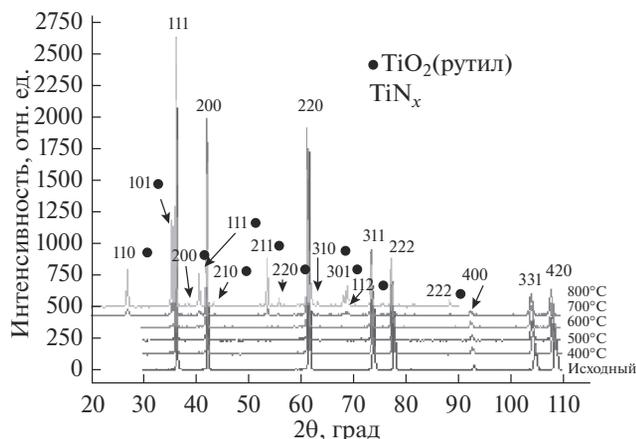


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов нитрида титана при отжиге на воздухе.

рефлексов оксида. Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к $\theta = 90^\circ$ функцией Нельсона–Райли и аппроксимации прямой по методу наименьших квадратов; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла 0.00005 нм.

Термообработку образцов керамики с одновременной съемкой рентгеновских дифрактограмм проводили в высокотемпературной камере Anton Paar 1200N в атмосфере воздуха, в вакууме (10^{-3} Па), а также в среде азота квалификации “ос. ч.” при 400–800°C (с шагом 100°C), со скоростью нагрева 50°C/мин с последующей выдержкой образца при заданной температуре в течение процесса съемки дифрактограммы (~30 мин).

Морфологию свободной поверхности, поверхности поперечного скола, а также локальный элементный состав образцов после термообработки на воздухе при 800, 1000, 1200, 1350°C исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) в режиме вторичных электронов (прибор LEO 1420, Carl Zeiss с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 300, Oxford Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нагревание керамики на воздухе. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов нитрида титана при отжиге на воздухе. Анализ дифрактограмм позволяет установить, что образец до отжига является однофазным (TiN_x ($x = 1$) с кубической решеткой типа NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), $a = 4.2392 \pm 0.0001$ Å). В процессе отжига до 700°C фазовых превращений не происходит, при 700°C образуется рутил TiO_2 . Повышение температуры отжига приводит к уве-

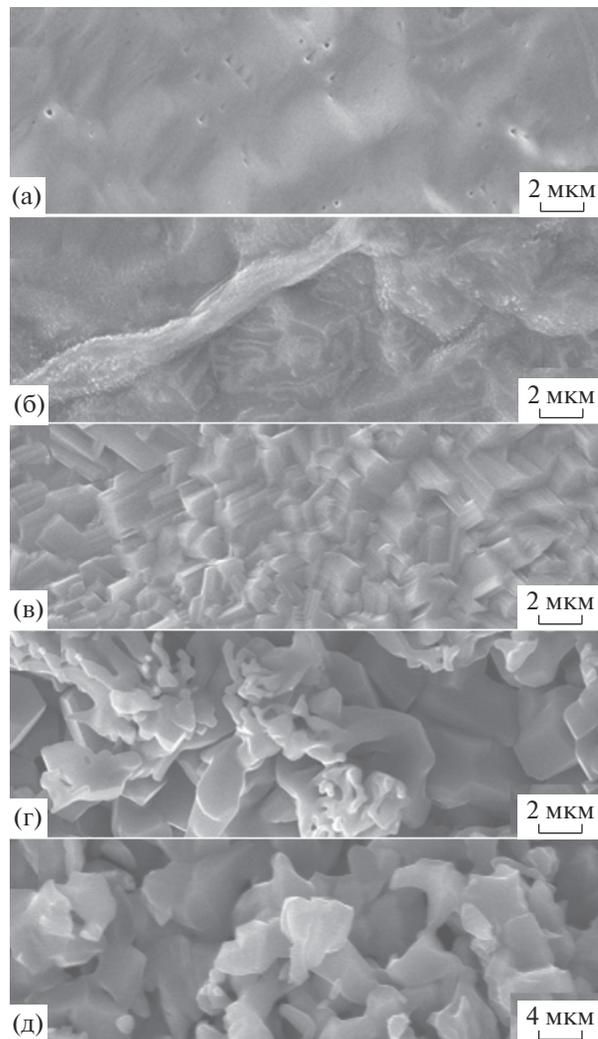


Рис. 2. Характеристические РЭМ-изображения свободной поверхности: а – исходный образец нитрида титана; б–д – образцы после отжига на воздухе (б – 800, в – 1000, г – 1200, д – 1350°C).

личению объемного содержания рутила, что характеризуется усилением относительной интенсивности соответствующих рефлексов.

РЭМ-изображение свободной поверхности керамики после отжига при 800°C характеризуется контрастом (рис. 2б), что является следствием зарождения оксидной фазы, размер кристаллитов которой составляет ~100 нм. Повышение температуры отжига до 1000°C приводит к формированию кристаллитов с размером 0.5–3 мкм (рис. 2в); выявлены области, обладающие преимущественной ориентацией кристаллитов. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению размеров идиоморфных кристаллитов (рис. 2г), которые являются центрами кристаллизации для зерен, не имеющих правильных кристаллографических очертаний (ксеноморфные зерна). При отжиге образцов при 1350°C образуется поликри-

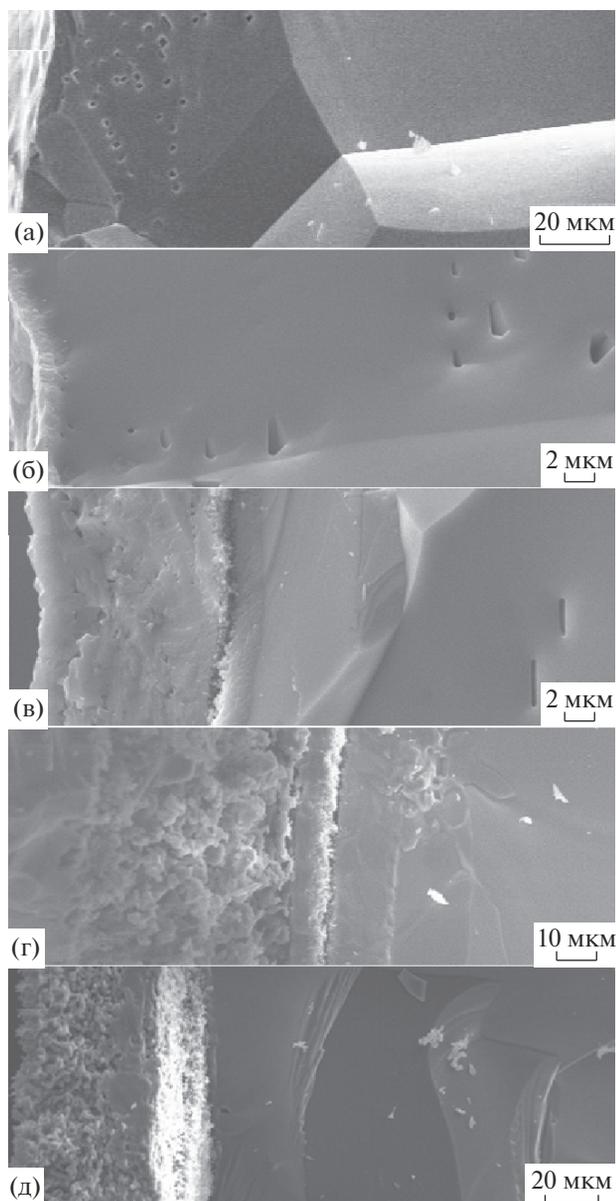


Рис. 3. Характеристические РЭМ-изображения поперечного скола: а – исходный образец нитрида титана; б–д – образцы после отжига на воздухе (б – 800, в – 1000, г – 1200, д – 1350°С).

сталлическая пористая структура, сформированная кристаллитами размером ~1–4 мкм (рис. 2д).

Анализ поперечного скола образца нитрида титана после отжига при 800°С характеризуется образованием на поверхности поликристаллического оксидного слоя, который сформирован зернами субмикронного размера (рис. 3б). При повышении температуры отжига до 1000°С образуется оксидный слой толщиной ~12 мкм (рис. 3в). В объеме образца выявлены поры протяженностью до 3 мкм, преимущественно ориентированные параллельно свободной поверхности образца. Внешний слой керамики, подвергшейся отжигу при

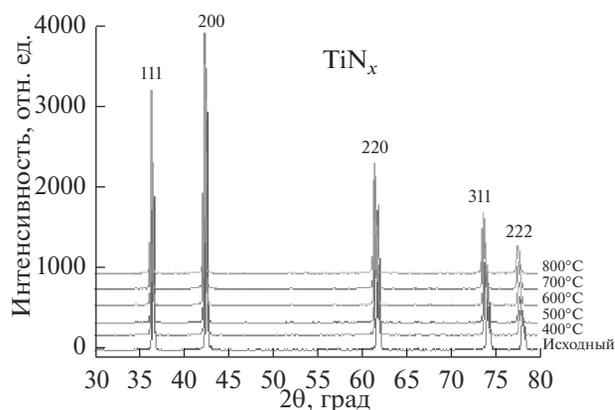


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов керамики при отжиге в вакууме.

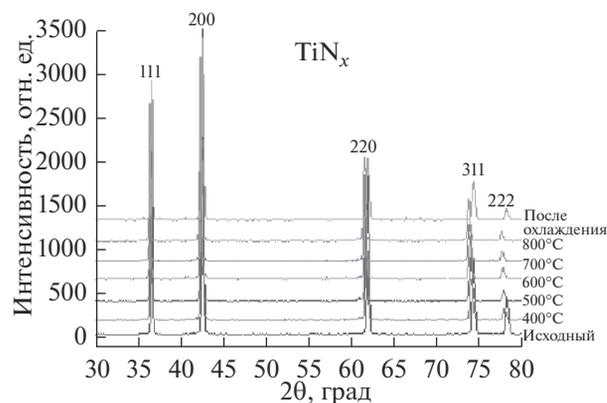


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов керамики при отжиге в среде азота.

1200°С, представляет собой фазу рутила толщиной ~20–30 мкм (рис. 3г), под ним находится оксидный слой с рыхлой структурой, сформированный кристаллитами размером 0.5–2 мкм. Образование этого слоя является следствием перехода от кубической решетки нитрида к тетрагональной рутила. Отжиг образцов при 1350°С (рис. 3д) приводит к росту приповерхностного слоя до ~70 мкм и формированию поликристаллического рыхлого оксидного слоя толщиной 20 мкм; зерненная структура в объеме образца не изменяется.

В табл. 1 представлены данные локального элементного анализа образцов нитрида титана после термообработки на воздухе.

Нагревание керамики в среде азота и в вакууме. На рис. 4 и 5 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов керамики, подвергшихся отжигу в вакууме и в среде азота соответственно. Анализ дифрактограмм позволяет установить, что образец до отжига является однофазным (TiN_x , $x = 0.81$) с кубической решеткой типа NaCl (пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $a = 4.2304 \pm 0.0001 \text{ \AA}$). После отжига керамики

Таблица 1. Локальный элементный анализ образцов нитрида титана после термообработки на воздухе

Температура термообработки керамики TiN_x , °C	Расстояние от свободной поверхности образца, мкм	Содержание, ат. %			
		C	O	N	Ti
Исходный образец	0*	0	55.58	0	44.42
800	0*	2.03	0	65.18	32.79
	1	10.24	62.96	10.11	16.70
	5	2.70	0	59.52	37.77
	8	0	0	51.68	48.32
	40	0	0	57.07	42.93
	136	0	0	56.85	43.15
1000	0*	0	0	70.09	29.91
	8	0	70.09	0	29.91
	23	0	5.38	42.82	51.80
	47	0	0	50.27	49.73
	66	0	0	49.51	50.49
	95	0	0	48.66	51.34
1200	0*	0	0	73.88	26.12
	14	0	73.88	0	26.12
	68	0	64.75	0	35.25
	100	0	10.33	38.14	51.53
	118	0	8.36	40.82	50.82
	220	0	0	40.08	59.92
1350	0*	0	0	67.68	32.42

* Свободная поверхность.

как в вакууме, так и в среде азота при 400–800°C ее фазовый состав сохраняется, зеренная структура не изменяется.

Согласно прецизионному расчету по методу Нельсона–Райли после термообработки керамики в среде азота параметр кристаллической решетки TiN_x возрастает до $a = 4.2314 \pm 0.0001 \text{ \AA}$ ($x = 0.83$), что является следствием растворения азота в кристаллической решетке нитрида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование оксидной фазы при термообработке компактной керамики нитрида титана на воздухе контролируется объемной диффузией кислорода из газовой среды через первоначально образующийся плотный слой рутила. После отжига керамики как в вакууме, так и в среде азота при 400–800°C ее фазовый состав сохраняется, зеренная структура не изменяется.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications / Ed. Donald M. Brunette: Springer, 2001. 701 p.
2. Cyster L.A., Grant D.M., Parker K.G., Parker T.L. The Effect of Surface Chemistry and Structure of Titanium Nitride (TiN) Films on Primary Hippocampal Cells // *Biomol. Eng.* 2002. V. 19. P. 171–175.
3. Tribology of Engineered Surfaces in Wear Materials, Mechanisms and Practice / Ed. Stachowiak G.W. Wiley, 2005. 354 p.

4. *Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides. Academic Press, 1971. 296 p.
5. *Zhang T.F., Wu B.H., Yu Y., Wu Y.P., Zhu S., Jing F.J., Huang N., Leng Y.X.* Structure, Mechanical and Corrosion Properties of TiN Films Deposited on Stainless Steel Substrates with Different Inclination Angles by DCMS and HPPMS // *Surf. Coat. Technol.* 2016. V. 292. P. 54–62.
6. *Muhlbacher M., Bochkarev A.S., Mendez-Martin F., Sartory B., Chitu L., Popov M.N., Puschig P., Mitterer C.* Cu Diffusion in Single-Crystal and Polycrystalline TiN Barrier Layers: A High-Resolution Experimental Study Supported by First-Principles Calculations // *J. Appl. Phys.* 2015. V. 118. № 8. P. 085307-1–085307-11.
7. *Абдуллин И.Ш., Миронов М.М., Гарипова Г.И.* Бактерицидные и биологически стойкие покрытия для медицинских имплантатов и инструментов // *Медицинская техника.* 2004. № 4. С. 20–22.
8. *Хасанов О.Л.* Ультразвуковое прессование керамических ультрадисперсных порошков // *Изв. вузов. Физика.* 2000. № 5. С. 121–127.
9. *Косолапова Т.Я.* Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1986. 928 с.
10. *Минкевич А.Н.* Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М.: Машиностроение, 1965. 491 с.
11. *Kiuchi M., Tomita M., Fujii K., Satou M., Shimizu R.* Titanium Nitride Crystal Growth with Preferred Orientation by Dynamic Mixing Method // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1987. V. 26. № 6. P. L938–L940.
12. *Ingo G.M., Kaciulis S., Mezzi A., Valente T., Casadei F., Gusmano G.* Characterization of Composite Titanium Nitride Coatings Prepared by Reactive Plasma Spraying // *Electrochim. Acta.* 2005. V. 50. P. 4531–4537.
13. *Danek M., Liao M., Tseng J., Littau K., Saigal D., Zhang H., Mosely R., Eizenberg M.* Resistivity Reduction and Chemical Stabilization of Organometallic Chemical Vapor Deposited Titanium Nitride by Nitrogen of Plasma // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. № 7. P. 1015.
14. *Fix R.M., Gordon R.G., Hoffman D.M.* Synthesis of Films by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Using Amido and Imido Titanium(IV) Compounds as Precursors // *Chem. Mater.* 1990. V. 2. P. 235–241.
15. *Bendavid A., Martin P.J., Wang X., Wittling M., Kinder T.J.* Deposition and Modification of Titanium Nitride by Ion Assisted arc Deposition // *J. Vacuum Sci. Technol. A.* 1995. V. 13. P. 1658.
16. *Calka A.* Formation of Titanium and Zirconium Nitrides by Mechanical Alloying // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 59. № 13. P. 1568.
17. *Castro D.T., Ying J.Y.* Synthesis and Sintering of Nanocrystalline Titanium Nitride // *Nanostruct. Mater.* 1997. V. 9. P. 67–70.
18. *Shin D.H., Hong Y.C., Uhm H.S.* Production of Nanocrystalline Titanium Nitride Powder by Atmospheric Microwave Plasma Torch in Hydrogen/Nitrogen Gas // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 10. P. 2736–2739.
19. *Marin-Ayral R.M., Pascal C., Martinez F., Tedenac J.C.* Simultaneous Synthesis and Densification of Titanium Nitride by High Pressure Combustion Synthesis // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. P. 2679–2684.
20. *Yang X., Li C., Yang L., Yan Y., Qian Y.* Reduction-Nitridation Synthesis of Titanium Nitride Nanocrystal // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. № 1. P. 206–208.
21. *Ramanuja N., Levy R.A., Dharmadhikari S.N., Ramos E., Pearce C.W., Menasian S.C., Schamberger P.C., Collins C.C.* Synthesis and Characterization of Low Pressure Chemically Vapor Deposited Titanium Nitride Films Using $TiCl_4$ and NH_3 // *Mater. Lett.* 2002. V. 57. P. 261–269.
22. *Fix R.M., Gordon R.G., Hoffman D.M.* Synthesis of Thin Films by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Using Amido and Imido Titanium(IV) Compounds as Precursors // *Chem. Mater.* 1990. V. 2. P. 235–241.
23. *Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Канныкин С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Кинетика высокотемпературной нитридации титана // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 12. С. 1306–1310.
24. *Шевцов С.В., Ковалев И.А., Огарков А.И., Канныкин С.В., Просвирнин Д.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Структура и твердость керамики, синтезируемой в процессе высокотемпературной нитридации титановой фольги // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 3. С. 311–316.
25. *Кузнецов К.Б., Солнцев К.А., Чернявский А.С.* Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение: Патент RU 2337058 C01B021/076 (01.2006).
26. *Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А.* Получение монолитного нитрида титана // *Перспективные материалы.* 2008. № 1. С. 56–59.
27. *Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А.* Окислительное конструирование тонкостенной керамики // *Докл. РАН.* 2001. Т. 378. № 4. С. 492–499.