

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. Ковалёв<sup>1</sup>, А. И. Огарков<sup>1, \*</sup>, А. В. Шокодько<sup>1</sup>, С. В. Шевцов<sup>1</sup>, А. А. Коновалов<sup>1</sup>, С. В. Канькин<sup>2</sup>, А. А. Ашмарин<sup>1</sup>, Г. П. Кочанов<sup>1</sup>, А. С. Чернявский<sup>1</sup>, К. А. Солнцев<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Воронежский 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

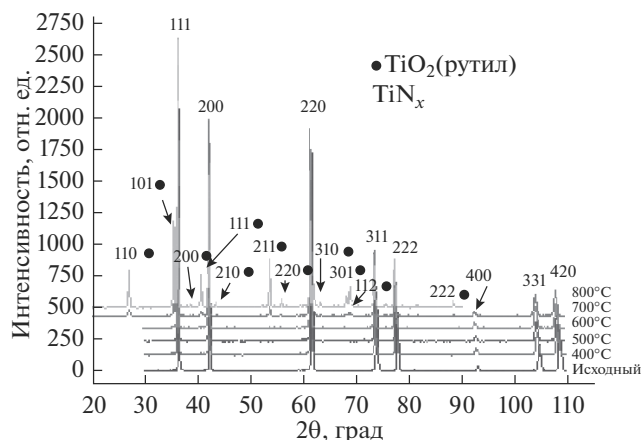
сравнению с более сложными и многостадийными методами консолидации.

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  $3.0 \times 0.5$  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 ( $\sim 5$  мкм) исследовали методом рентгеновской дифрактометрии в геометрии Брегга–Брентано с использованием  $CuK_\alpha$ -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.

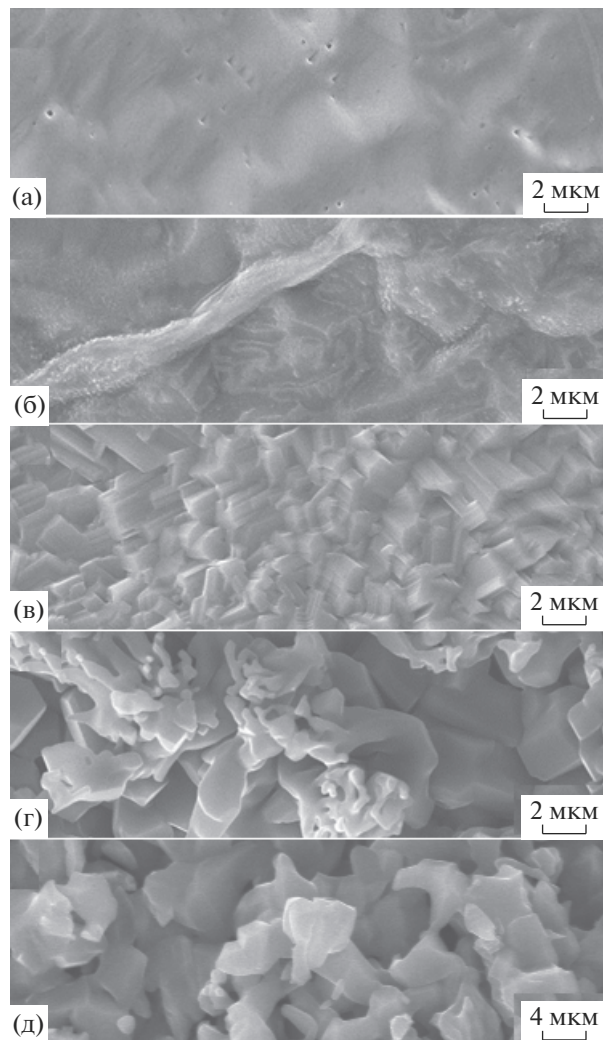
рефлексов оксида. Параметр кристаллической решетки определяли методом экстраполяции к  $\theta = 90^\circ$  функцией Нельсона–Райли и аппроксимации прямой по методу наименьших квадратов; относительная погрешность в определении межплоскостных расстояний составляла 0.00005 нм.

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

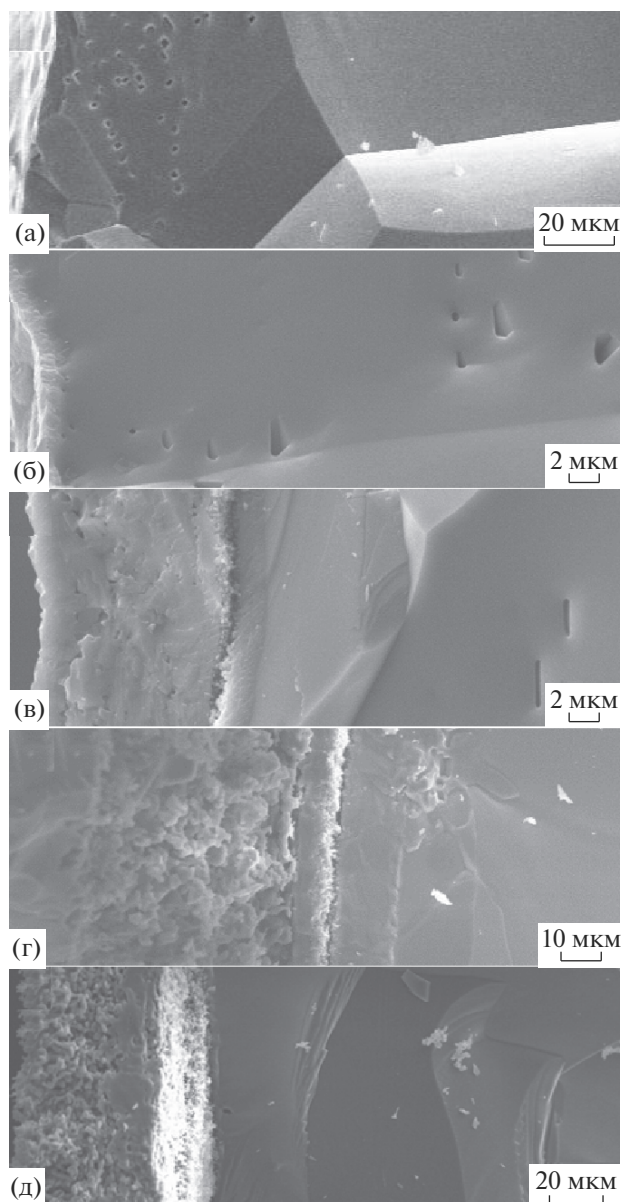
**Нагревание керамики на воздухе.** На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов нитрида титана при отжиге на воздухе. Анализ дифрактограмм позволяет установить, что образец до отжига является однофазным ( $\text{TiN}_x$  ( $x = 1$ ) 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 рутит  $\text{TiO}_2$ . 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.

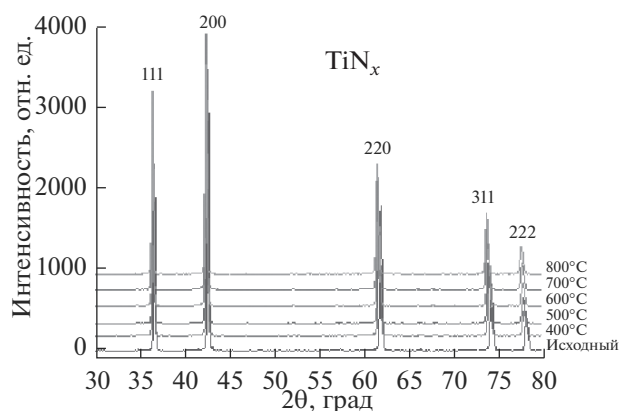
РЭМ-изображение свободной поверхности керамики после отжига при 800°C характеризуется контрастом (рис. 2б), что является следствием зарождения оксидной фазы, размер кристаллитов которой составляет ~100 нм. Повышение температуры отжига до 1000°C приводит к формированию кристаллитов с размером 0.5–3 мкм (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-



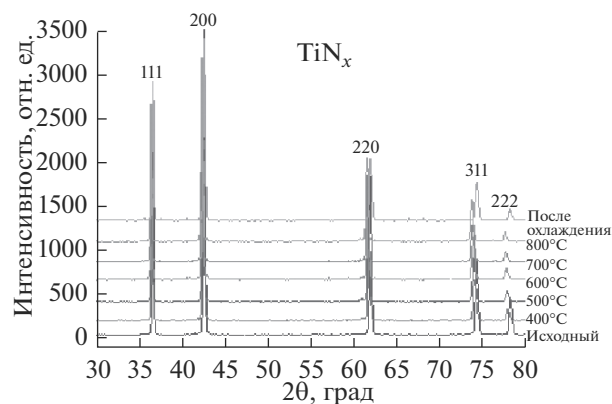
**Рис. 3.** Характеристические РЭМ-изображения поперечного скола: а – исходный образец нитрида титана; б–д – образцы после отжига на воздухе (б – 800, в – 1000, г – 1200, д – 1350°С).

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; зерновая 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 ( $\text{TiN}_x$ ,  $x = 0.81$ ) с кубической решеткой типа NaCl (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 4.2304 \pm 0.0001$  Å). 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.