

Получение нитридов ниобия одностадийным методом

А. В. Шокодько, Л. И. Шворнева, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев

Получены компактные нитриды ниобия методом окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК) с заданным фазовым составом в виде готовых изделий. Изучено изменение фазового состава образцов с различными режимами выдержки температуры.

Ключевые слова: керамика, нитрид ниобия, компактные нитриды, ОКТК, резистивный нагрев.

Oxidative constructing of thin-walled ceramics (OCTC) has been used for preparation of compact nitrides of niobium in the form of an end-product. The change of phase composition of samples prepared using different temperature/duration modes was studied. As a result, compact niobium nitrides with pre-determined phase compositions were prepared by the OCTC method.

Keywords: ceramics, niobium nitride, compact nitrides, OCTC, resistive heating.

Введение

Благодаря существенным успехам, достигнутым в последние годы в технологии получения нитридных материалов, появилась реальная возможность их использования в качестве электронных компонентов приборов и установок, обеспечивающих эксплуатационные требования, вытекающие из условий работы оборудования. Учитывая физико-химические свойства (тугоплавкость, высокая твердость, структурная устойчивость при высоких температурах, высокие теплопроводность и термостойкость, высокая химическая стойкость), нитрид ниобия является перспективным материалом для современной электротехники, а также для химической промышленности [1, 2].

Наиболее широкое применение получили следующие методы получения нитридов: прокаливанием оксидов металлов с углем в токе азота или аммиака, азотирование порошков металлов или гидридов металлов азотом или аммиаком, обменное разложение хлоридов или оксихлоридов металлов в атмосфере аммиака, выделение из газовой фазы (метод наращивания) [3]. Все эти методы дают порошки нитридов, из которых затем спеканием получают готовые изделия. Многостадийность процесса и ограниченность дизайнов получаемых изделий поставили задачу получения компактных

нитридов в виде изделий одностадийным методом. Впервые одностадийным методом компактные нитриды подгруппы титана были получены с применением подхода ОКТК в [4], также были разработаны методические основы получения монолитных нитридов.

Цель настоящей работы — получение нитридов подгруппы ванадия одностадийным методом с применением подхода ОКТК и изучение его фазового состава.

Экспериментальная часть

Для получения монолитного нитрида ниобия использовали специально разработанную установку, позволяющую проводить синтез при поддержании постоянной заданной температуры и давления азота. Образцы подвергали резистивному нагреву. Подробное описание установки для синтеза нитридов и принципы ее работы приведены в [4]. В экспериментах использовали газообразный азот марки ОСЧ (ГОСТ 9293-74), очищаемый от следов кислорода пропусканием через печь, заполненную циркониевой стружкой, нагретой до 450 °С.

Образцы, подвергаемые нитридации, получали из ниобиевой проволоки марки НБ-1пл диаметром 0,86 мм и длиной 270 мм. Проволоку промывали в ультразвуковой ванне УЗДН – А, затем в течение 2 ч

проводили вакуумный отжиг при температуре $0,6 T_{пл}$. Образцы изготавливали в виде спиралей с внутренним диаметром 8 мм. Ножки преформы для обеспечения постоянного электрического контакта закрепляли в медных тоководах на глубину 8 мм. Преформу в течении 2–3 с нагревали до 700 °С, затем со скоростью нагрева 50 град./мин нагревали до температуры синтеза. Были проведены опыты в интервале температур от 1300 до 2300 °С с шагом 100 °С. При температурах 1600, 1800, 2100 и 2300 °С были получены нитриды стехиометрического состава.

Для разных режимов время выдержки составляло от 20 до 1800 мин при давлении азота в реакционной камере 152 кПа. В результате были получены образцы нитридов ниобия, различные по фазовому составу и физическим свойствам. Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков, приготовленных из фрагментов компактных нитридов, проводили на дифрактометре XRD-6000 фирмы “Shimadzu” в интервале углов $2\theta = 20 - 80^\circ$ в монохроматизированном CuK_{α} -излучении $\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$. Идентификацию дифрактограмм проводили по банку JCPDS (интернациональный банк порошковых дифракционных стандартов 2003 г.). Растровую электронную микроскопию (РЭМ) поперечных сколов и элементный энергодисперсионный анализ производили на приборе TESCAN VEGA II SBU. Измерение микротвердости полученных образцов нитридов проводили на приборе Micro – hardness tester DURAMIN II.

Результаты и их обсуждение

При проведении реакции нитридации в температурном интервале 1300 – 2100 °С и времени выдержки свыше 20 мин для всех образцов наблюдали незначительное увеличение диаметра исходной преформы (2 – 4%) при полном сохранении исходной геометрии и рельефа её поверхности (следы протяжки от фильеры). При проведении синтеза при температуре 1600 °С за время менее 180 мин нитридизация образца проходила не на всю глубину. На рис. 1а, б представлены микрофотографии образцов с временем синтеза 60 и 120 мин, соответственно. Внешний нитридный слой состоит из фаз Nb_4N_3 и Nb_2N , толщина слоя которых возрастает с увеличением времени выдержки. Внутренний слой представляет собой твердый раствор азота в ниобии. При механическом воздействии на такие образцы происходило отслаивание нитридного слоя. Повышение температуры синтеза до 1800 °С и времени выдержки до 120 мин приводит к образованию смеси нитридов Nb_4N_3 и Nb_2N по всему сечению образца, поэтому на сколе невозможно обнаружить границу

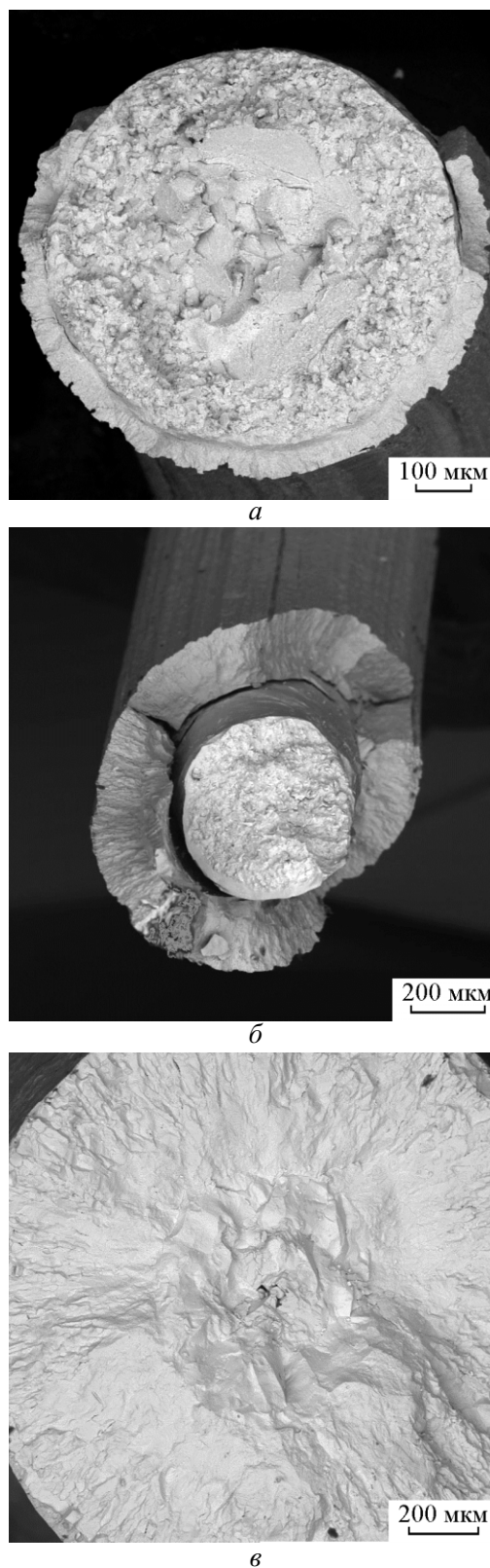


Рис. 1. РЭМ сколов нитрида ниобия при разных температурах синтеза и временах выдержки: а – 1600 °С, 60 мин; б – 1600 °С, 120 мин; в – 1800 °С, 120 мин.

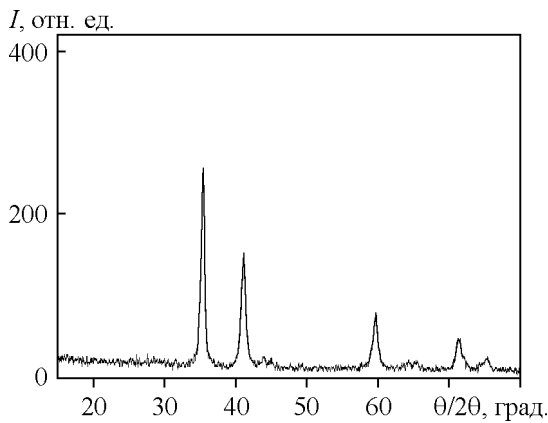


Рис. 2. Рентгенограмма NbN, все пики соответствуют фазе NbN.

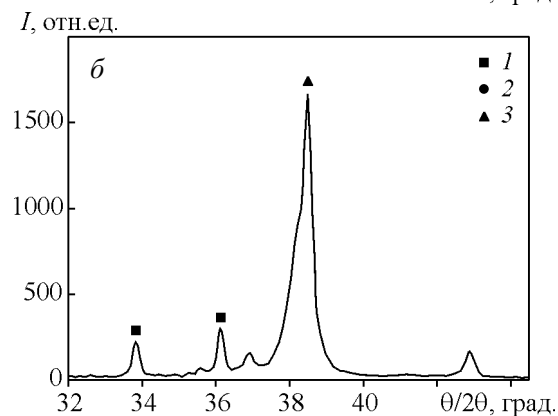
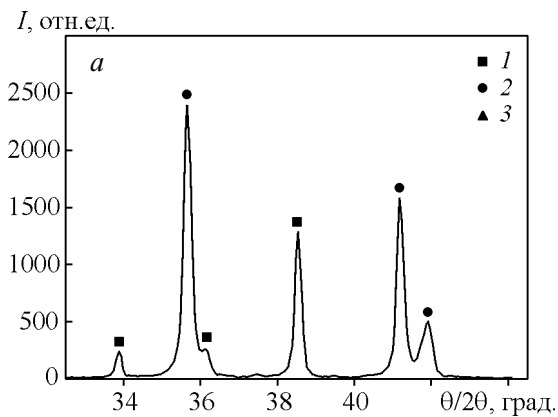


Рис. 3. Рентгенограммы внешнего нитридного слоя (а) и внутренней видоизмененной матрицы (б). 1 – Nb₂N, 2 – Nb₄N₃, 3 – Nb.

между нитридным слоем и металлической матрицей (рис. 1б). При достижении температуры 2300 °С и выше наблюдали сублимацию фазы NbN, которая представляла собой черный хлопьевидный порошок (рис. 2).

Анализ рентгенограмм образцов, синтезированных при температурах от 1600 до 2100 °С,

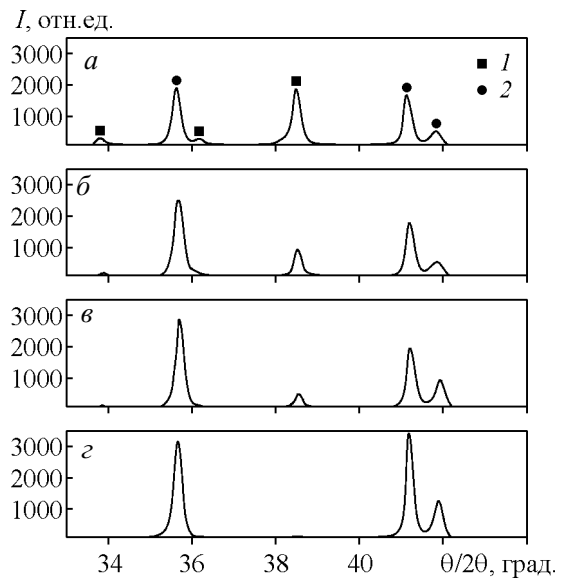


Рис. 4. Рентгенограммы образцов нитрида ниобия, содержащих фазы Nb₂N (1) и Nb₄N₃ (2) при температура синтеза 1800 °С, разных временах выдержки: а – 60 мин, б – 120 мин, в – 180 мин, г – 300 мин.

показывает, что в начале процесса нитридации материал покрывается тонкой пленкой нитрида, толщина которого с увеличением времени выдержки растет. Нитридный керамический слой представляет собой смесь фаз Nb₄N₃ и Nb₂N. Металлическая матрица насыщена азотом до состояния твердого раствора азота в ниобии с включениями фазы Nb₂N, что подтверждено экспериментальными данными РФА поверхностного слоя синтезированного образца (рис. 3а) и видоизмененной в ходе синтеза металлической преформы (рис. 3б). Для образцов, синтезированных при температуре 1800 °С в течение 60 – 300 мин, с увеличением времени синтеза соотношение фаз Nb₄N₃ и Nb₂N смещается в сторону увеличения количества фазы Nb₄N₃, что подтверждается рентгенограммами, представленными на рис. 4. Изменение соотношения фаз от времени выдержки схематично представлено на рис. 5.

На основе массива экспериментальных данных можно сделать вывод, что насыщение азотом металлического ниобия идет по следующей схеме Nb → твердый раствор → Nb₂N → Nb₄N₃. Протекающие в ходе реакции нитридации фазовые превращения приводят к непрерывному изменению общего сопротивления образца. Показателем окончания синтеза было принято отсутствие изменений вольт – амперных характеристик силовой установки в течение 20 мин. Например, для образцов, нитридуемых при температуре 1800 °С в течение 300 мин после 20 мин при постоянных напряжении и токе,

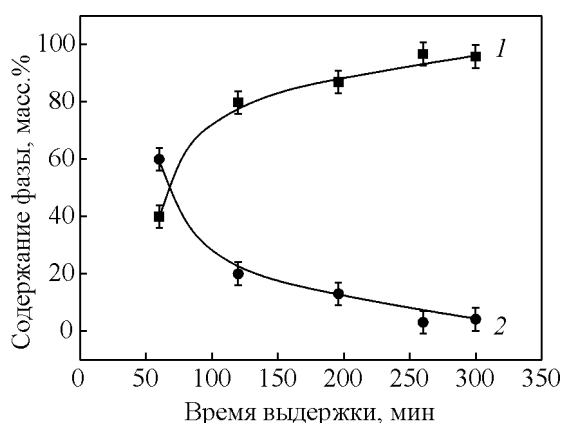


Рис. 5. Зависимость изменения соотношения фаз Nb_2N (1) и Nb_4N_3 (2) в образцах от времени выдержки.

РФА показало наличие единственной фазы Nb_4N_3 (рис. 5з).

Из литературных данных [5], описывающих отличные от окислительного конструирования подходы получения нитридов, известно, что образцы с малыми временами синтеза проявляют неоднородность механических свойств, что может быть связано с энергетической неоднородностью поверхности металла (выходами дефектов на поверхность). Азот быстрее адсорбируется на активных участках поверхности металла, на этих же участках возникают зародыши, а затем и островки нитридных фаз [5]. Диффузия азота по границам зерен проходит гораздо быстрее, чем по объёму зерна, что ведет к образованию твердого раствора азота в ниобии и фазы Nb_2N , что и приводит к неоднородности механических свойств. Полученные нами экспериментальные данные о механической неоднородности согласуются с литературными источниками, в которых отмечается, что при малых временах нитридации (10–20 мин) процесс протекает нестабильно и плохо воспроизводим [6].

Таблица 1

Результаты энергодисперсионного анализа				
№ образца/ время выдержки	Спектр	N, масс. %	Nb, масс. %	Итого, %
1/60 мин	1	7,52	92,48	100,00
	2	6,83	93,17	100,00
	3	3,09	96,91	100,00
2/120 мин	1	10,65	89,35	100,00
	2	6,90	93,10	100,00
	3	5,53	94,47	100,00
3/180 мин	1	11,97	88,03	100
	2	9,75	90,25	100
	3	6,65	93,35	100
4/300 мин	1	11,60	88,40	100
	2	12,20	87,80	100
	3	11,43	88,57	100

Таблица 2

Параметры микротвердости		
№ образца/ время выдержки	Расстояние от поверхности до точки измерения*, мкм	Твердость, кгс/мм ²
1/60 мин	~ 50	1264,75
	~ 215	415,80
	~ 430	307,93
2/120 мин	~ 50	2054,40
	~ 215	2472,80
	~ 430	1968,90
3/180 мин	~ 50	2218,20
	~ 215	2317,80
	~ 430	2340,00
4/300 мин	~ 50	2001,80
	~ 215	2082,50
	~ 430	2142,60

*Измерение радиально по сечению образца

Образцы с малыми временами выдержки характеризуются неоднородностью состава по сечению, которое подтверждается данными энергодисперсионного элементного анализа и значениями микротвердости. Измерение проводили в трех областях микрошлифа: ~ 50 мкм от поверхности образца, в четверти сечения (область на расстоянии ~ 215 мкм) и в геометрическом центре. Результаты энергодисперсионного анализа представлены в табл. 1, в табл. 2 — результаты измерения микротвердости.

Результаты исследования энергодисперсионного анализа согласуются с результатами РФА.

Выводы

Впервые получен компактный нитрид ниобия в виде готового изделия.

Были установлены оптимальные параметры синтеза керамических образцов в системе Nb – N с заданным фазовым составом. Показана возможность применения подхода окислительного конструирования для получения компактных нитридов ниобия.

Работа выполнена в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы (госконтракт 02.740.11.0126).

Литература

1. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969, 380 с.
2. Ниобий тантал и их сплавы. Перевод с английского А.М. Захарова, Р.С Минц, Г.Ф. Беляевой. М.: Металлургия, 1966, 332 с.
3. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы М.: Металлургия, 1968, 384 с.

4. Кузнецов К. Б., Стецовский А. П., Чернявский А. С., Солнцев К. А., Получение монолитного нитрида титана. Перспективные материалы, 2008. № 1, с. 56 – 59
5. Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Ed. R.V. King. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1994, с. 5, p. 2498.
6. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972, 160 с.

Статья поступила в редакцию 03.06.2011 г.

Шокодько Александр Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, аспирант, младший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения и термической обработки металлов. E-mail: shokodjko@rambler.ru

Шворнева Людмила Ивановна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области физики твердого тела и рентгеноструктурного анализа материалов.

Чернявский Андрей Станиславович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, старший научный сотрудник. Специалист в области химического синтеза композиционных материалов.

Солнцев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, академик, директор. Ведущий специалист в области неорганической химии, керамических материалов, окислительного конструирования тонкостенной керамики, получения высокопористых покрытий и катализаторов на блочных носителях. E-mail: ksolntsev@mtu-net.ru.