

Получение массивных образцов нитридов металлов с применением подхода окислительного конструирования*

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

Реализован метод окислительного конструирования для нитридации массивных образцов титана (сечение 18 мм²) при температуре, превышающей его температуру плавления, на установке резистивного нагрева. Показано, что нитрид титана формируется при 2000 °С на первой минуте синтеза, взаимодействие с азотом происходит как по поверхности, так и по глубине образца.

Ключевые слова: керамика, нитрид титана, компактные нитриды, окислительное конструирование, резистивный нагрев.

In this paper a method of Oxidative constructing of thin-walled ceramics (OCTC) implemented for massive (cross section 18 mm²) titanium samples nitridation at a temperature above its melting point. It is shown that titanium nitride is formed at 2000 °C in the first minute of the synthesis. The interaction with the nitrogen occurs both on the surface and in the depth of the sample.

Keywords: ceramics, nitride of titanium, compact nitrides, oxidative constructing, resistive heating.

Введение

Впервые подход окислительного конструирования тонкостенной керамики (ОКТК) был предложен в [1, 2] как новый способ создания оксидной керамики с монолитной структурой путём окисления железа, титана и некоторых других металлов кислородом воздуха. В дальнейшем подход ОКТК был применён для получения монолитной нитридной керамики [3–5]. В качестве заготовки при этом была использована титановая фольга, имеющая толщину 0,15–0,3 мм [3]. Было показано, что только на определённом участке, из-за особенностей нагрева [5], полученные образцы являются однофазным материалом, который представляет интерес как с точки зрения фундаментальных исследований, так и в прикладном

отношении. Малая мощность установки не позволяла получать образцы для проведения всеобъемлющих исследований микроструктуры, электропроводности, а так же для исследования прочностных свойств получаемых материалов.

Цель данной работы — разработка установки, которая позволяет реализовать подход ОКТК на массивных образцах с площадью поперечного сечения достаточной для исследования структуры и свойств материалов, получаемых на различных стадиях азотирования.

Установка резистивного нагрева

Установка резистивного нагрева предназначена для проведения ОКТК химическим взаимодействием металлической заготовки с атмосферой окружающего газа (азота, воздуха, смесей газов). При этом нагрев образца до температуры 2500 °С осуществляется пропусканием через неё переменного электрического тока 0–300 А напряжением ≤ 4 В. Установка

*Работа отмечена дипломом оргкомитета IV международной конференции с элементами научной школы для молодежи “Функциональные наноматериалы и высококочистые вещества” (г. Суздаль, 1–5 октября 2012 г.)

собрана на основе шахтной вакуумной печи сопротивления марки СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ УХЛУ1 и имеет следующие конструктивные особенности:

- отсутствие вольфрамового нагревателя и молибденового теплоизолирующего экрана;
- силовой трансформатор, обеспечивающий на вторичной обмотке большие токи и малые напряжения;
- водоохлаждаемые токовводы печи, позволяющие пропускать большие токи (до 3 кА);
- независимое охлаждение корпуса рабочей камеры и крышки печи;
- конструкция токовводов печи достаточно легко адаптируется для крепления экспериментальных образцов различных геометрических форм и размеров;
- камера снабжена крышкой с технологическим отверстием для установки объектива пирометра.

Характерной особенностью установки является её низкая инерционность, высокие скорости нагрева и охлаждения (порядка 1000°С/мин).

Отсутствие вольфрамовых нагревателей и молибденовых теплоизолирующих экранов делает возможным проведение экспериментов не только в атмосфере азота и в инертных средах, но также и в окислительной атмосфере, что было невозможно проводить в печи СШВЭ. В данной работе эксперименты проводили в атмосфере азота.

Схема установки приведена на рис. 1. Крепление образца 4 в зоне реакции осуществляется с помощью титановых держателей, которые являются продолжением токовводов 3. Откачку реактора осуществ-

ляли с помощью форвакуумного насоса, смена рабочей атмосферы проводили посредством вентилей 6–9.

Разработанная система управления 10–12 позволяет работать в ручном и в автоматическом режиме регулирования температуры. Автоматическое регулирование температуры осуществляли по пропорционально-интегрально-дифференциальному регулированию (ПИД-закону). В качестве измерителя температуры поверхности образца использовали инфракрасный пирометр. Установка снабжена микропроцессорным регулятором, который фиксирует напряжение и силу тока на образце в режиме реального времени. Частоту измерений тока и напряжения можно изменять с дискретностью 1 с, что позволяет непрерывно отслеживать параметры тока на образце.

Эксперимент

Чистоту исходного титана определяли на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850A. Содержание кислорода и азота в образце изучали методом восстановительного плавления в импульсной печи сопротивления в графитовой ванне. Содержание кислорода анализировали методом инфракрасного поглощения по количеству образовавшегося диоксида углерода. В табл. 1 представлены данные химического анализа используемого титана, а также допустимое содержание примесей в титане марки ВТ1-0 по ГОСТу [6].

Таблица 1

Образец, ГОСТ	Содержание примесей в титане					
	Содержание примесей, масс.%					
	Si	Fe	C	O	N	Al
Лист титана ВТ1-0	0,025	0,169	0,114	0,0628	0,009	<0,005
ВТ1-0 по ГОСТ 19807-91	0,10	0,25	0,07	0,20	0,04	0,70

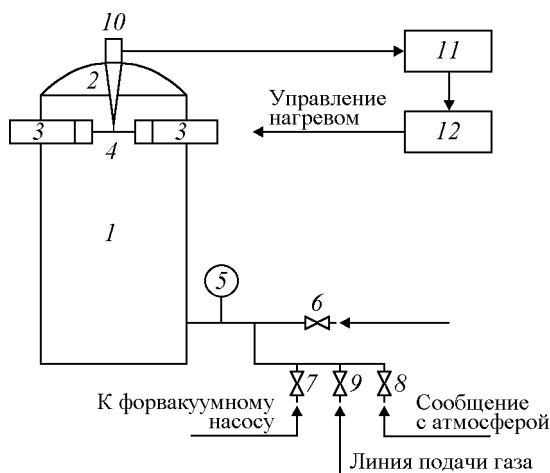


Рис. 1. Схема установки для азотирования массивных образцов методом окислительного конструирования: 1 – реактор, 2 – крышка, 3 – медные водоохлаждаемые токовводы, 4 – образец, 5 – манометр, 6–9 – вентили, 10–12 – система управления.

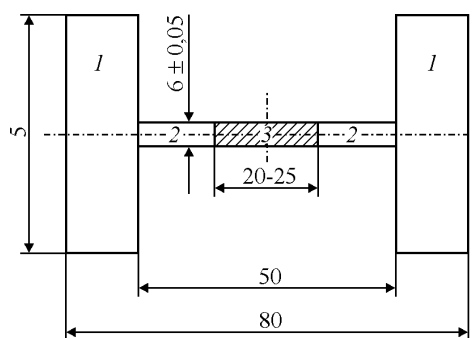


Рис. 2. Размеры (в мм) и составные части металлической заготовки.

Титановую заготовку для исследования нитридации изготавливали из листового титана ВТ1-0 толщиной 3 мм (рис. 2). Заготовка с двух сторон имеет зажимы 1 для крепления в токовводах печи (“холодная” зона) и перемычку 2. Образцы для исследований отбирали в пределах центральной зоны 3 (на рисунке выделена серым цветом), длина которой не превышает 25 мм, а температура максимальна (“рабочая” зона), что позволяло свести к минимуму влияние градиента температур по длине перемычки.

В экспериментах использовали азот особой чистоты (сорт 1) без дополнительной очистки.

Перед началом эксперимента проводили вакуумирование и продувку азотом рабочей камеры. Давление в камере на протяжении всего времени синтеза поддерживали избыточным $\leq 0,07$ кгс/см².

Азотирование проводили при 2000°C в течение 1 и 30 мин при 25-кратном избытке азота по сравнению со стехиометрическим.

Результаты

Получение нитридного слоя на поверхности образца различной толщины путём прямого взаимодействия титана с азотом до настоящего времени проводили при температуре, не превышающей температуру плавления титана (до 1650°C). При этом, на поверхности титана в зависимости от времени синтеза формировались слои разной толщины и

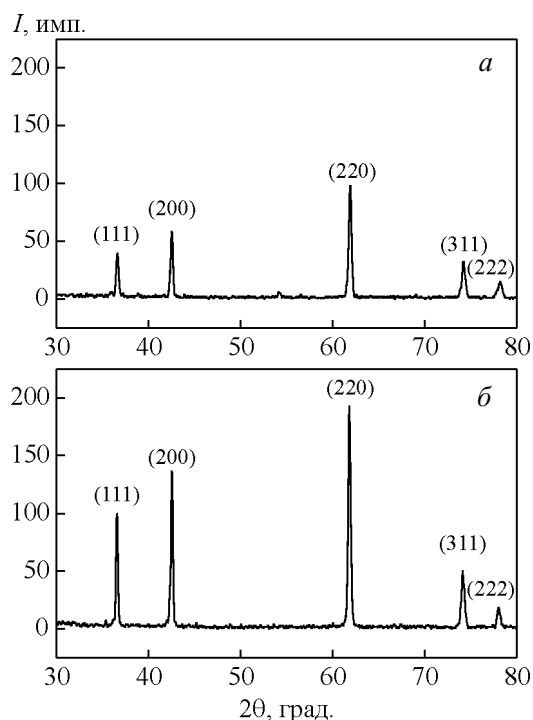


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, синтезированных при 2000°C в течение, мин: а – 1, б – 30.

состава [7]. В данной работе установка обеспечивает проведение процесса нитридации титана при температурах до 2500°C.

Дифрактограммы образцов, синтезированных при 2000°C в течение 1 и 30 мин, приведены на рис. 3. Параметр кубической решётки нитрида титана TiN (38-1420) [8] на образце, синтезированном в течение 30 мин, составляет $4,242 \pm 0,001$ Å, что соответствует литературным данным для стехиометрического нитрида титана [9, 10], на образце, синтезированном в течение 1 мин — $4,238 \pm 0,001$ Å. Некоторое уменьшение параметра вызвано недостатком азота в решётке нитрида титана, что скорее всего вызвано затрудненной диффузией азота через образовавшиеся слои нитрида титана.

При увеличении времени синтеза происходит увеличение толщины нитридного слоя стехиометрического состава. На рис. 4 приведена микроструктура поперечного сечения образца, синтезированного при 2000°C в течение 30 мин — виден поверхностный слой TiN толщиной порядка 200 мкм и двухфазная область, состоящая из титана и столбчатых кристаллов твердого раствора азота в титане, формирующих своеобразный “каркас”. Состав двухфазной области изучали с помощью энергодисперсионного анализа. На рис. 5 показаны местоположения точек, в которых был определен элементный состав, а в табл. 2 приведены данные по количеству азота и титана в выбранных точках.

По данным энергодисперсионного анализа количество азота в титане в 5 – 7 раз ниже, чем непосредственно в кристаллитах. Следовательно, можно предположить, что состав столбчатых кристаллитов соответствует высокотемпературной фазе TiN_{1-x} [11]. Таким образом, можно утверждать, что формируемая при нагреве до 2000°C двухфазная структура обладает более высокой температурой плавления по

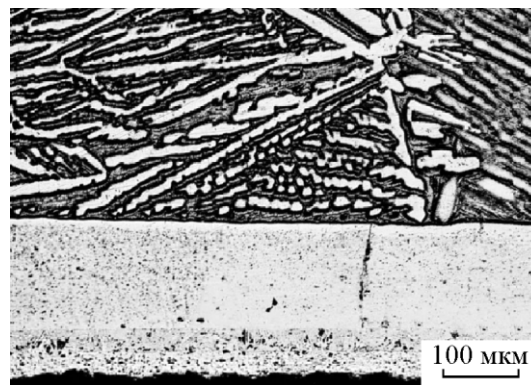


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения образца, синтезированного при 2000°C в течение 30 мин.

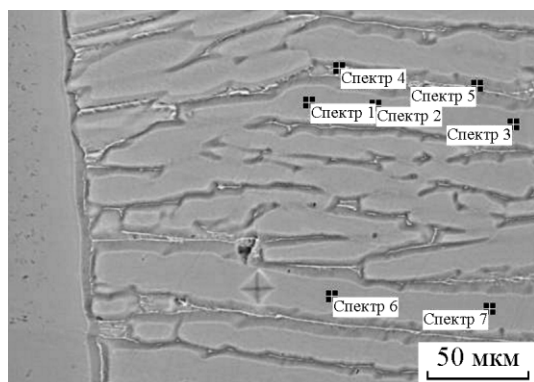


Рис. 5. Энергодисперсионный анализ основы образца, синтезированного при 2000°C в течение 30 минут (поверхностный слой – вертикально слева).

Таблица 2

Соотношение между азотом и титаном в объеме образца, синтезированного при 2000°C

№ спектра	N, ат.%	Ti, ат.%
1	13,5	86,5
2	12,71	87,29
3	13,93	86,07
4	1,6	98,4
5	3,21	96,79
6	14,08	85,92
7	12,43	87,57

сравнению с исходным титаном. Это даёт возможность проводить синтез при температуре, превышающей температуру плавления титана. Поскольку структура, состоящая из столбчатых кристаллитов, характерна для всего объёма образца, то можно сделать вывод, что насыщение азотом происходит не только в пределах поверхностного слоя, но и по всей глубине образца.

Заключение

Проведена нитридизация массивных образцов титана с применением подход окислительного конструирования на разработанной экспериментальной

установке. Синтез нитрида титана проведён при температуре 2000°C, превышающей температуру плавления металлического титана, что стало возможным вследствие формирования в процессе нитридации в объеме материала двухфазной структуры, имеющей более высокую температуру плавления по сравнению с исходным металлом. Уже на первой минуте синтеза на поверхности образца формируется слой нитрида титана.

Литература

1. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. Доклады АН, 2001, т. 378, № 4, с. 492 – 499.
2. Солнцев К.А. Шусторович Е.М., Чернявский А.С., Дуденков И.В. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОТК) при температуре выше точки плавления металла. Доклады АН, 2002, т. 385, № 3, с. 372 – 377.
3. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение монолитного нитрида титана. Перспективные материалы, 2008, № 1, с. 56 – 59.
4. Кузнецов К.Б. Получение монолитных нитридов титана, циркония и гафния прямым нагревом металлической преформы электрическим током в среде газообразного азота. Перспективные материалы, 2008, № 5, с. 416 – 421.
5. Кузнецов К.Б., Шворнева Л.И., Солнцев К.А. Получение и рентгенофазовое исследование монолитных нитридов циркония и гафния. Материаловедение, 2009, № 6, с. 20 – 25.
6. ГОСТ 19807-91. Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. – 1991, 3 с.
7. Левинский Ю.В., Строганов Ю.Д., Салибеков С.Е., Левинская М.Х., Прокофьев С.А. Исследование диффузии азота в титане. Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1968, т. 4, № 12, с. 2068 – 2073.
8. JCPDS – International Centre of Diffraction Data.
9. Справочник химика: В 6 т. Т.1. Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника. М.: Химия, 1966, 1072 с.
10. Самсонов Г.В., Виноцкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. М.: Металлургия, 1976, 560 с.
11. Wriedt H.A., Murray I.L. Bull. Alloy Phase Diagrams, 1987, v. 8, no. 4, p. 378.

Статья поступила в редакцию 26.02.2013 г.

Шокодько Александр Владимирович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), младший научный сотрудник. Специалист в области металловедения и термической обработки металлов. E-mail: Shokodjko@rambler.ru

Ашмарин Артем Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области рентгенофазового анализа. E-mail: Ashmarin_artem@list.ru

Чернявский Андрей Станиславович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: Andreych_01@mail.ru

Шворнева Людмила Ивановна — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области рентгенофазового анализа.

Огарков Александр Игоревич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), младший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: ogarkov_al@rambler.ru.

Коновалов Анатолий Анатольевич — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии, оптически прозрачной керамики. E-mail: AK357@rambler.ru

Солнцев Константин Александрович — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (г. Москва), 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.