

На правах рукописи

ШОКОДЬКО Александр Владимирович

**Окислительное конструирование компактных керамик
на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

- Научный руководитель: **Солнцев Константин Александрович**
доктор химических наук, профессор, академик
РАН, главный научный сотрудник ИМЕТ РАН им.
А.А. Байкова
- Научный консультант: **Чернявский Андрей Станиславович**
кандидат технических наук, старший научный
сотрудник ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова
- Официальные оппоненты: **Петржик Михаил Иванович**
доктор технических наук, профессор кафедры
порошковой металлургии и функциональных
покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС»
- Тарасовский Вадим Павлович**
кандидат технических наук, ведущий научный
сотрудник ФГБОУ ВО «Московского
политехнического университета»
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт структурной
макрокинетики и проблем материаловедения им.
А.Г. Мержанова (г.Черноголовка)

Защита состоится «31» мая 2018 г. в ____ час. ____ мин.
на заседании диссертационного совета Д.002.060.04 по химическим и техническим
наукам при Федеральном государственном учреждении науки Институт металлургии
и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский
проспект, д.49

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, на сайте ИМЕТ
РАН <http://www.imet.ac.ru> . Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН
<http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат разослан « » марта 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д.002.060.04
кандидат геолого-минералогических наук



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Одновременно с развитием современной металлургии тугоплавких металлов и сплавов продолжают работы по получению неметаллических тугоплавких соединений, применяемых в промышленности благодаря высоким показателям твердости, износостойкости, инертности в агрессивных средах, высоким рабочим температурам. Разработка, создание тугоплавких соединений и изделий из них ведет к повышению экономических и технических показателей по сравнению с применением металлов и сплавов.

Вопреки ряду технических достоинств тугоплавких нитридных материалов, изготовление массивных изделий, особенно сложной формы, с использованием распространенных подходов является трудновыполнимой задачей. В то же время, потребность в продукции из нитридов тугоплавких металлов в качестве сверхпроводников, инертных разбавителей ядерного топлива, носителей катализаторов и самостоятельных катализаторов весьма высока, что стимулирует развитие технологий их получения. Для получения таких нитридных материалов и изучения их свойств необходимы принципиально иные подходы, позволяющие получать изделия сложных форм за минимально возможное количество технологических стадий.

Получение массивных изделий из нитридов металлов основывается, главным образом, на способе предварительного формования из порошков нитридов и их последующего спекания; либо на компактировании изделий из порошков металлов с последующим азотированием. Такие способы, несмотря на широкое распространение, имеют множество недостатков: высокая стоимость порошков металлов и их нитридов, их высокие абразивные свойства, высокие требования к чистоте, гранулометрии и фазовому составу порошков-прекурсоров, трудность компактирования и формования тонкостенных изделий и изделий сложной геометрии, высокие температуры спекания.

Работы, проводимые в ИМЕТ РАН, позволили создать основы подхода окислительного конструирования и широко опробовать их на оксидных и в меньшей степени нитридных керамиках, ранее способ был опробован на фольгах титана. Таким образом, стала актуальной тема применения подхода окислительного конструирования для получения тугоплавких нитридов и их композитов на основе ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), а так же на основе массивных образцов титана (Ti) методом прямой нитридации исходных металлических преформ в среде молекулярного азота. Получение таких компактных нитридов позволяет провести фундаментальные исследования их структуры и свойств для создания на их основе функциональных материалов нового поколения и изделий на их основе.

На основании анализа изученных данных была выдвинута **научная гипотеза:** применением подхода окислительного конструирования возможно получение керамических нитридных материалов на основе ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), титана (Ti) методом прямой нитридации исходных металлических преформ в среде молекулярного азота.

Цель работы

Разработка способа получения нитридов тугоплавких металлов: ванадия, ниобия, тантала, а так же титана с применением подхода окислительного конструирования металлических преформ в среде молекулярного азота. Получение образцов компактных нитридов и изделий.

Достижение поставленной цели потребовало решения следующих **задач:**

- разработка и изготовление автоматизированной установки для азотирования металлических заготовок в среде молекулярного азота, пригодной для получения как тонкостенных образцов с площадью поперечного сечения от $0,5\text{мм}^2$ так и массивных S_n свыше 18мм^2 ;
- определение оптимальных режимов азотирования для каждого металла с применением подхода окислительного конструирования с целью получения гетерофазных металлокерамических или же целиком нитридных материалов с соответствующими физическими, химическими и механическими свойствами;
- исследование и анализ процессов химических и фазовых превращений, протекающих в металлических преформах при их взаимодействии с азотом;
- проведение комплексных исследований структуры, морфологии, фазового состава, электрофизических и механических свойств полученных материалов.

Научная новизна

1. Применением подхода окислительного конструирования в среде молекулярного азота получены новые компактные керамические материалы на основе нитридов металлов ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta) и титана (Ti ($S_n \sim 18\text{мм}^2$)).

2. Комплексными исследованиями с применением методов измерения электрической проводимости, рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии определен порядок фазовых превращений в ряду Nb \rightarrow твердый раствор \rightarrow Nb₂N \rightarrow Nb₄N₃, определена зависимость конверсии нитридов ниобия от времени процесса.

3. Установлено влияние режима азотирования и условий реакционной среды на особенности формирования структуры нитридов металлов подгруппы ванадия в процессе окислительного конструирования в среде молекулярного азота. Определены оптимальные температурно-временные характеристики, необходимые для формирования в используемых металлах композитных слоев с заданным фазовым составом.

4. Доказана возможность регулирования диффузионных процессов переноса атомов металла на поверхность и азота внутрь преформы. Образующийся на поверхности оксидный слой запирает диффузию азота внутрь и вместе с тем не препятствует диффузии ионов металла на границу металл/азот. На примере азотирования ниобия показано, что на основе этого процесса возможно получение нитридных керамик, содержащих полость.

5. Получены массивные композитные образцы на основе нитрида титана с использованием подхода окислительного конструирования в среде молекулярного азота при температуре процесса выше температуры плавления Ti.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. В ходе исследований разработан одностадийный способ получения нитридов требуемого фазового состава с сохранением заранее заданной геометрии образца путем азотирования металлов (V, Nb, Ta, Ti) в газообразном азоте.

2. Разработана и создана установка на базе печи СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ УХЛУ1 для получения компактных нитридов металлов с площадью поперечного сечения ~ 18 мм².

3. Изучены особенности процессов окислительного конструирования при высокотемпературном азотировании металлов подгруппы ванадия. Определены зависимости и особенности образования нитридов стехиометрического и переменного состава и твердых растворов.

4. Методом окислительного конструирования в среде газообразного азота получены гетерофазные образцы нитрида титана из металлических преформ с площадью поперечного сечения ~ 18мм² при температуре выше температуры плавления титана. Экспериментально подтверждена возможность использования подхода окислительного конструирования для получения “массивных” гетерофазных нитридных керамик.

5. Разработан режим получения полых нитридных керамик из металлического ниобия, основанный на различной скорости диффузии в системе металл/газ-окислитель.

Положения, выносимые на защиту

1. Метод получения компактных тугоплавких нитридов заданной формы, не требующих спекания и последующей механической обработки.

2. Результаты исследований химических и фазовых превращений, протекающих при азотировании компактных нитридов ванадия, ниобия, тантала и титана, полученных в ходе анализа данных состава и структуры образцов.

3. Результаты исследований процесса фазообразования нитридов на примере нитрида ниобия в процессах окислительного конструирования.

4. Результаты эксперимента по регулированию диффузионными процессами для получения компактных нитридных керамик с внутренней полостью и без нее.

5. Установлены возможности получения массивных керамик при температурах выше температуры плавления азотируемого металла.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты исследований, выполненных автором в период с 2009 по 2017г в лаборатории “Новые керамические материалы” института Металлургии и Материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Личный вклад автора состоит в постановке задач, разработке и изготовлении экспериментального оборудования, проведении экспериментов, обработке, обобщении и анализе полученных результатов. Представленные в диссертации результаты получены автором самостоятельно или совместно с соавторами опубликованных работ.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях, симпозиумах и семинарах, научных школах: VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, “Физико-химия и технология неорганических материалов” 8-11 ноября 2010г, г.Москва Ленинский проспект д.49; 13й международный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах”, 9-15 сентября 2010г Ростов - на –Дону, пос. Лоо; VI Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, 17-19 ноября 2011 г.; XI Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии», Санкт-Петербург, 10 - 14 октября 2011 г.; XIV Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах», Ростов-на-Дону, п. Лоо, 8-13 сентября 2011 г.; Первый байкальский материаловедческий форум 9-13 июля 2012 Республика Бурятия; IV Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль. 1-5 октября 2012 г.; X Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" 22-25 октября 2013 г; International conference “Functional Materials”, Haspra, Krimea Ukraine Septembr 29 – October 5; Новые материалы и технологии. Казань, Россия 21-25 сентября 2015г; XIV Китайско-Российский симпозиум "Новые материалы и технологии", Сянья, КНР, 29-30 ноября 2017 г.

Публикации по теме диссертации

По результатам проведенных исследований опубликовано 20 работ, в том числе 5 статей в российских научных рецензируемых журналах и сборниках,

рекомендованных ВАК РФ, и 15 тезисов докладов в сборниках на международных и всероссийских научных конференциях.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав (общие сведения о кинетике и механизмах процесса азотирования тугоплавких металлов, сверхпроводящие свойства; методики азотирования и исследования образцов; экспериментальная часть; электрофизические свойства компактных нитридов подгруппы ванадия при криогенных температурах; исследование нанотвердости полученных образцов), общих выводов, списка литературы. Работа изложена на 119 страницах текста, содержит 61 рисунок, 31 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 109 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования.

В **первой главе** представлен обзор литературы по материалам, исследуемым в работе. Рассмотрены особенности электронной и кристаллической структуры, механизмы образования нитридов металлов.

Рассмотрены особенности процесса образования соединений металлов с азотом: ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta), а так же титана (Ti). Представлены бинарные диаграммы состояния систем Me – N. Представлены сведения о способах реализации процесса азотирования. Рассмотрена возможность использования нитридных материалов в качестве сверхпроводников со стабильно высокими значениями плотности критического тока, устойчивыми к воздействию магнитного поля, температурным колебаниям, временным, атмосферным и масштабным факторам.

Вторая глава содержит технические характеристики материалов, используемых в экспериментах: марки и характеристики используемого металлического проката (V, Nb, Ta и Ti), информацию по содержанию примесей. Представлены схемы заготовок из различного проката подвергаемых азотированию с обоснованием форм и размеров. Приведена методика подготовки образцов к последующему азотированию.

Описаны режимы азотирования экспериментальных металлических образцов.

Представлена схема новой установки (рисунок 1).

Установка резистивного нагрева предназначена для проведения процесса в атмосфере газа - окислителя (азот, газовые смеси азот-кислород и с инертным разбавителем аргоном). Нагрев образцов до температуры 2500 °С производится пропусканием через них переменного электрического тока до 300 А при напряжении ≤ 4 В. Установка имеет следующие конструктивные особенности:

- 1) отсутствие вольфрамового нагревателя и молибденового теплоизолирующего экрана;
- 2) наличие силового трансформатора, обеспечивающего на вторичной обмотке большие токи и малые напряжения;
- 3) наличие водоохлаждаемых тоководов печи, позволяющих пропускать большие токи (до 3 кА);
- 4) независимое охлаждение корпуса рабочей камеры и крышки печи;
- 5) для тоководов изготовлены различные сменные зажимы, легко адаптируемые для крепления экспериментальных образцов различных геометрических форм и размеров;
- 6) рабочая камера печи снабжена крышкой с технологическим отверстием для установки объектива пирометра;
- 7) установлена вольфрам-рениевая термопара.

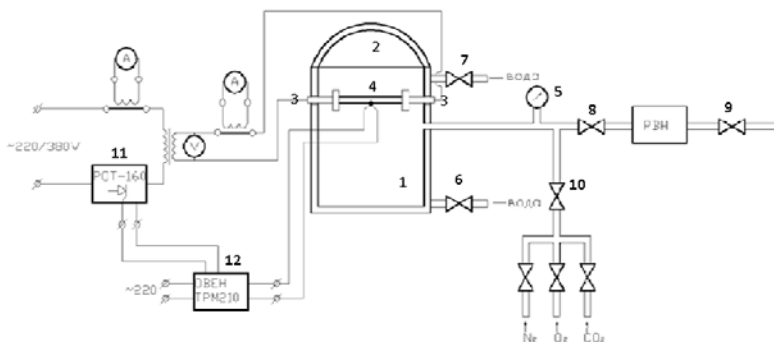


Рисунок 1 - Схема установки для проведения окислительного конструирования

1 – реактор; 2 – крышка; 3 – медные водоохлаждаемые тоководы; 4 – образцы; 5 – манометр; 6, 7, 8, 9, 10 – вентили; 11, 12 – система управления

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 инертных средах, но также и в окислительной атмосфере, что было невозможно проводить в печи СШВЭ.

Разработанная система управления позволяет работать в ручном и в автоматическом режиме регулирования температуры.

В главе также приведены методики проведения эксперимента. В исследовании применялась рентгеновская методика измерения остаточных

напряжений, которая, по сравнению со стандартным методом $\langle\langle\sin^2\psi\rangle\rangle$, дает возможность избежать ошибок в измерении параметров решетки, связанных с концентрационной неоднородностью твердого раствора внедрения азота.

В третьей главе представлены и проанализированы основные результаты эксперимента.

3.1 Структурные превращения в процессе азотирования образцов титана. Изучен фазовый состав исходного материала и экспериментально полученных образцов нитрида титана.

На рисунке 2а представлена рентгеновская дифрактограмма исходного титанового образца. Из соотношения интенсивностей отражений следует, что для фольги характерна явно выраженная текстура $\langle 0001 \rangle$. Дифрактограммы, представленные на рисунках 2б и 2в, характеризуют фазовый состав и текстуру образца после азотирования при 2100 °С.

Установлено, что при быстром (1 – 3 мин) выходе на заданную температуру за время в 1 мин формируется слой кубического TiN (дифрактограмма на рисунке 2б) с параметром кристаллической решетки $a = 4,238 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Из соотношения интенсивностей отражений следует, что для наружного слоя нитрида характерна текстура $\langle 110 \rangle$.

При увеличении времени азотирования до 30 мин увеличивается толщина слоя нитрида (дифрактограмма на рисунке 2в) и незначительно увеличивается параметр кристаллической решетки ($a = 4,242 \pm 0,001 \text{ \AA}$). На рисунке 3 приведено фото поперечного шлифа образца после азотирования при $T = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, количественно характеризующее неоднородную микроструктуру, проявляющуюся в виде трех областей.

Первый слой (1) TiN толщиной около 50 мкм пористый, второй слой (2) TiN толщиной 140 мкм более плотный, и внутренняя область (3), судя по контрасту, двухфазная, включает ряды частиц фазы TiN в твердом растворе азота в α -Ti, что соответствует, согласно диаграмме состояния, атомной концентрации азота более 30%. Образование двух слоев TiN можно объяснить, исходя из возможности эндотаксии нитрида при его твердофазном зарождении в твердом растворе α -Ti при достижении соответствующей образованию концентрации азота. Образование нитрида титана в приповерхностном слое образца может происходить в процессе выхода на установившуюся температуру (от 600 °С, при достижении атомной концентрации азота более 40%), т.е. до выхода к температуре рекристаллизации α -твердого раствора.

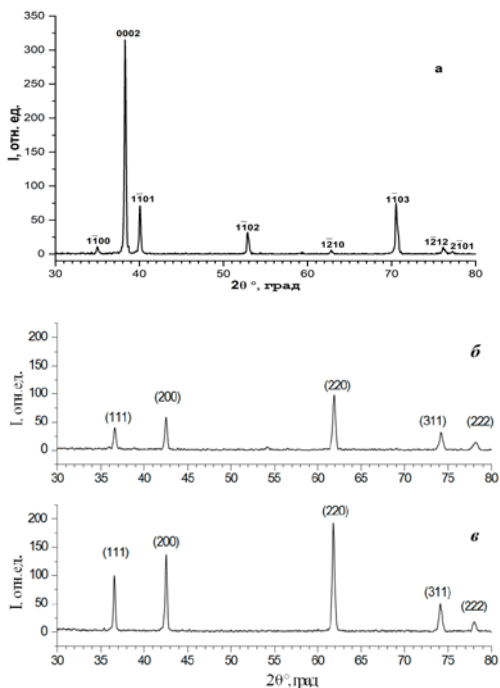


Рисунок 2 - Диффрактограммы

а - исходный титановый образец; *б* - образец, азотированный в течение 1 мин;
в - образец, азотированный в течение 30 мин



Рисунок 3 - Микроструктура поперечного сечения образца после азотирования при 2100 °С в течение 30 мин

Проведен рентгенофлуорисцентный анализ образца. РЭМ изображение поверхности поперечного шлифа образца, азотированного в течение 30 мин представлено на рисунке 4. Области, обозначенные на рисунке 4, соответствуют таковым на рисунке 3. Результаты измерений процентного содержания азота и

титана в исследуемых точках занесены в таблицу 1. Из анализа полученных данных следует, что содержание азота в межкристаллитных прослойках в 5 – 7 раз ниже, чем в кристаллитах, состав столбчатых кристаллитов соответствует высокотемпературной фазе TiN.

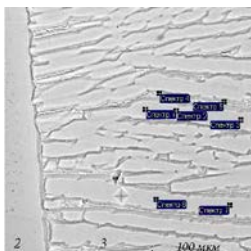


Рисунок 4 - РЭМ изображение поверхности поперечного шлифа образца, азотированного в течение 30 минут

2 - поверхностный слой; 3 - двухфазная область (отмечены точки анализа состава)

Таблица 1 - Содержание азота и титана в исследуемых точках двухфазной области в пределах кристаллитов (1, 2, 3, 5, 6, 7) и межкристаллитной прослойки (4)

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

3.2 Структурные превращения в процессе азотирования образцов ванадия Исходную структуру металлического образца характеризует дифрактограмма, представленная на рисунке 5.

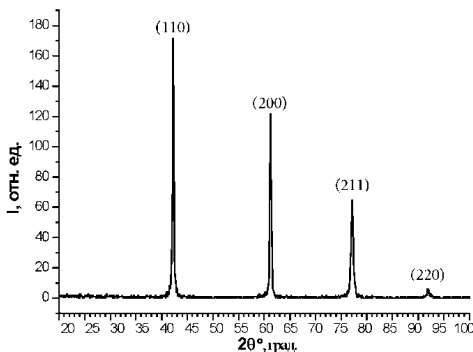


Рисунок 5- Дифрактограмма исходного образца ванадия

В интервале температур 750 – 800 °С скорость реакции насыщения преформы азотом минимальна. Изменение электросопротивления образца во время азотирования имеет незначительное снижение сопротивления преформы с выходом на значение, не изменяющееся до окончания эксперимента. Образцы, полученные в обозначенном интервале температур, характеризовались нестабильным фазовым составом, имели низкую механическую прочность.

В интервале температур 800-1350 °С скорость азотирования возрастает до значений, приемлемых в эксперименте. В конечном образце, по результатам РФА, присутствует незначительное количество оксидной фазы 3-5% масс. Устойчивость полученного нитрида металла к механическим воздействиям повышается, так же возрастает микротвердость полученного материала.

В области температур ~1450-1550 °С наблюдается увеличение скорости насыщения азотом. Полученные компактные образцы имеют характерный для нитрида ванадия цвет (различные оттенки бронзового). По результатам РФА материал соответствует стехиометрическому составу нитрида ванадия. Параметры микротвердости сохраняются на уровне характеристик материала, полученного при температурах 750°-1350 °С. Твердость материала сопоставима со значениями твердости нитридов ванадия, полученных классическими методами. Установлено, что температура ~1500°С для получения компактных нитридов ванадия представляет наибольший практический интерес, поэтому основные исследования физических свойств проводили именно для них.

На рисунке 6 представлены РЭМ изображения полученного в ходе эксперимента нитрида ванадия: боковой поверхности образца (а) и поверхности скола торца образца (б, в, г). Образец характеризуется однородной структурой, материал плотный, поры и пустоты не наблюдаются, границы зерен не различимы. При большем увеличении (рисунок 7(г)), прослеживается слоистая структура материала без видимых пор.

Повышение температуры эксперимента до ~ 1700 °С приводит к короблению получаемых образцов нитридов ванадия, и возникновению локальных перегревов в области градиента температур (область токовводов). Это приводит к разрушению преформы прямо в токовводах, поэтому проведение азотирования выше 1700 °С признано нетехнологичным.

На рисунке 7 представлены РЭМ изображения поверхности нитрида ванадия, полученного азотированием при температуре 1700 °С. Поверхность нитрида представлена слоистой структурой (гексагональной) с размером зерен ~1 мкм с горизонтальным и вертикальным пересечением слоев, столь крупные зерна разной ориентации резко снижают прочностные характеристики получаемых образцов, что не позволяет их применять для решения поставленных задач.

Кроме того, по результатам анализа полученных данных зависимости электрического сопротивления преформы во время азотирования можно сделать вывод, что сопротивление образца при температурах обработки с течением

времени незначительно снижается и выходит на плато. Высокие показатели сопротивления определяются показателями сопротивления исходного металла в начальный момент обработки и образованием нитридных соединений и фаз, со временем выдержки состав стабилизируется и определяет сопротивление образца.

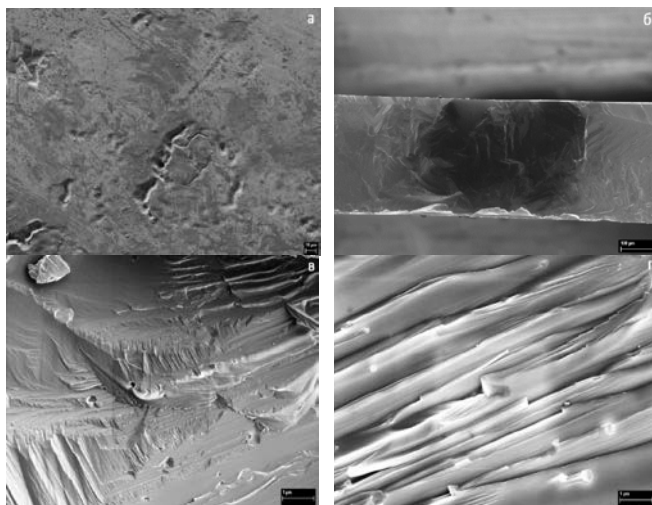


Рисунок 6 - РЭМ изображения образца нитрида ванадия, полученного азотированием металлического ванадия при 1500°C
а – боковая поверхность; б, в, г – поверхность скола при различных увеличениях

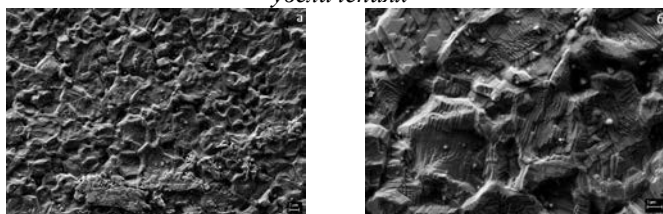


Рисунок 7 - РЭМ изображения образца нитрида ванадия, полученного азотированием металлического ванадия при 1700 °C

Приведены результаты исследования остаточных напряжений, возникающих в образцах ванадия в процессе его азотирования

По результатам РФА для основной фазы стехиометрического нитрида ванадия замечена разница в местоположении дифракционных максимумов, снятых с поверхности компактных образцов нитридов и их порошков. Учитывая особенности применяемого нами метода получения нитридов, такое явление вызвано возникающими в процессе азотирования остаточными напряжениями.

Были измерены показатели остаточных напряжений, влияющих на смещение его ведущих дифракционных максимумов (рисунок 8). В таблице 2 приведены кристаллографические параметры полученного материала. Показатели остаточных напряжений измеряли для образцов, полученных в экспериментах при температуре 1500 °С.

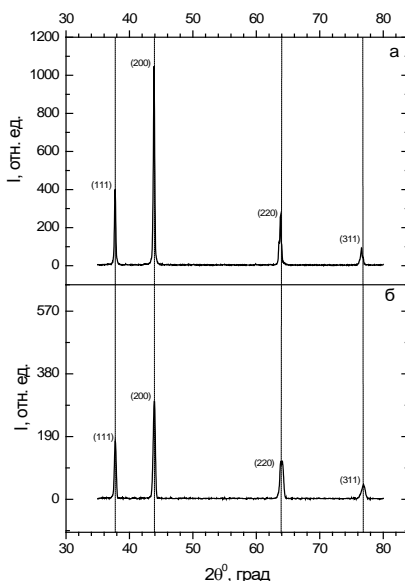


Рисунок 8 - Дифрактограмма экспериментально полученного нитрида ванадия (VN)

a – порошок; *b* - пластина

Таблица 2 - Кристаллографические параметры полученного и справочного материала

Фаза			Тип решетки	ПЭЯ изм. [Å]		ПЭЯ справ*. [Å]		Структура
Название	Стех. ф-ла	№ карточки*						
Нитрид ванадия	VN	65-5288	ГЦК	4,135	-	4,126	-	Fm-3m (225)

Оценку значений напряжений, возникающих в образцах компактного нитрида ванадия, проводили согласно рентгеновской методике, с использованием литературных данных по значениям модуля Юнга и коэффициента Пуассона для нитрида ванадия, а также рассчитанных из дифрактограмм параметров кристаллической решетки. Значение напряжения для VN составило $\sigma = +3,4$ ГПа, что характеризует его как растягивающее. Остаточные напряжения оказывают существенное влияние на физические свойства материалов, а так же влияют на их поведение при обработке,

эксплуатации и даже при хранении. Алгебраически складываясь с рабочими напряжениями, остаточные напряжения могут усиливать их или ослаблять. Поэтому для изделий из компактного нитрида ванадия в будущем следует разработать методику термической обработки, позволяющей уменьшить возникающие в процессе азотирования остаточные напряжения.

Нитрид ванадия VN обладает широкой областью гомогенности 16,4-21,6 % _{масс.} по азоту, что может также сказываться на периоде решетки. Рассчитанные из дифрактограмм параметры решетки для порошка нитрида ванадия хорошо согласуются с литературными данными ($a = 4,123\text{-}4,126 \text{ \AA}$).

Для исследования структуры материала использовали метод растровой электронной микроскопии. На рисунке 9 при малых увеличениях (а, б) видно, что образующиеся кристаллиты имеют столбчатую форму и нормально (\perp) ориентированы по отношению к плоскости поверхности исходной металлической заготовки. Вблизи поверхности образца наблюдается мелкокристаллитная структура, которая приобретает столбчатую форму в массиве VN. Такой тип кристаллизации характерен для литых материалов. В геометрическом центре образца имеется область ориентированных параллельно поверхности пор, образование которых, вероятно, связано с особенностями получения материала. При больших увеличениях (рисунок 9 (в, г)) внутри кристаллитных образований присутствует незначительное количество пор, связанное, возможно, с наличием химических примесей в исходном металле.

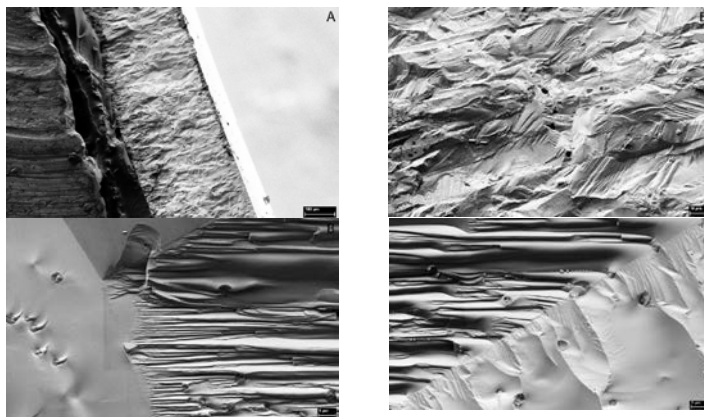


Рисунок 9 - РЭМ изображения поверхности сколов нитрида ванадия при различных увеличениях

a - 250x; б - 1500x; в - 10000x; г - 15000x

Сравнительный анализ экспериментальных и литературных данных по показателям микротвердости и плотности позволил сделать вывод, что значения микротвердости нитрида ванадия, полученного с применением подхода окислительного конструирования, не уступают показателям, измеренным для

материала, полученного классическим способом (таблица 3). Измерение микротвердости полученных образцов нитрида ванадия проводили на приборе Microhardnesstester DURAMINII. Расхождение в значениях плотности может быть связано с наличием определенного количества закрытых пор, образующихся в материале в связи с особенностями его получения.

Таблица 3 - Физические характеристики нитрида ванадия

Характеристика	Экспериментальные данные	Литературные данные
Микротвердость HV	1222±143 (нагрузка – 200 г, нагружение 15 с) 1470±170 (нагрузка – 100г, нагружение 15с)	1520±115 (нагрузка 50гр)[7]
Гидростатическая плотность	$\rho=5,968\text{гр/см}^3$	$\rho=6,040\text{гр/см}^3$ [7]

3.3 Структурные превращения в процессе азотирования образцов ниобия

Исследован фазовый состав исходного материала и экспериментально полученных образцов нитрида ниобия. На рисунке 10 представлена дифрактограмма исходного образца (проволоки диаметром 0,8 мм). Исходный образец имеет поликристаллическую структуру с произвольной ориентацией зерен, о чем свидетельствует соотношение интенсивностей отражений.

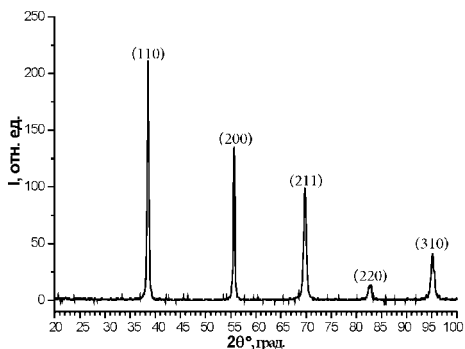


Рисунок 10 - Дифрактограмма исходного образца ниобия

В результате азотирования образцов ниобия при температуре 700 °С в течение 240мин на дифрактограмме не выявлены отражения химических соединений, что не противоречит предсказанию согласно диаграмме состояния в этой области температур. Это связано с насыщением металла азотом и образованием α – твердого раствора с сохранением ОЦК решетки при малом изменении ее параметра по сравнению с параметром решетки исходного образца.

Зависимость электросопротивления преформы от времени азотирования показывает монотонный рост, это свидетельствует о насыщении металла азотом без образования химических соединений.

Азотирование в интервале температур от 1300 до 1900 °С и времени выдержки свыше 20 мин для всех образцов приводила к незначительному увеличению их диаметра на: 2–4% с сохранением исходной геометрии и рельефа поверхности (следы протяжки от фильеры).

На рисунке 11 представлен график изменения электросопротивления образцов в процессе азотирования при 1300 °С в течение 180 мин. Диаграмма состояния при этой температуре предсказывает образование β – Nb_2N . Закономерное увеличение сопротивления в течение 20 мин азотирования характеризует образование твердого раствора. Сохранение электрического сопротивления образца во время проведения азотирования примерно на одном уровне можно объяснить следующим образом: происходит уменьшение площади сечения (S) металлической части образца (согласно отношению $R \sim 1/S = 1/(\pi r^2 l)$) и изменение электропроводности образующегося нитрида металла, сечение которого увеличивается в процессе реакции согласно отношению $S = \pi(r^2 MeN - r^2 Me)$, тем самым компенсируя общее сопротивление образца. Следует также учитывать эффект формы образца, который проявляется в том, что площадь межфазной границы нитрид металла – твердый раствор уменьшается с ростом толщины нитрида и уменьшением радиуса твердорастворного “ядра”.

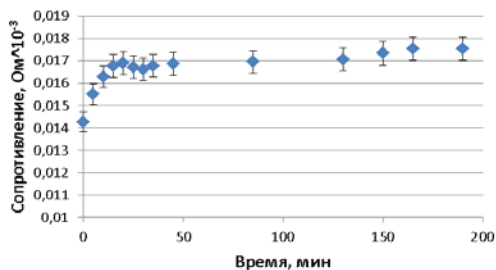


Рисунок 11 - Экспериментальная зависимость изменения электросопротивления преформы от времени азотирования ниобия при температуре 1300 °С

Нагрев при температуре 1600 °С в течение 180 мин не приводил к полной нитридации образца. На рисунке 12 представлены РЭМ изображения поперечного скола после азотирования в течение 60 мин - (а) и 120 мин - (б). Азотирование в течение 60 мин приводило к образованию слоя нитрида толщиной около 50 мкм, в течение 180 мин ~ 150 мкм. Доля нитрида в общем сечении, соответственно, в общем объеме образца составляла 23% за 60 мин и 60% за 180 мин.

Повышение температуры процесса до 1800 °С при выдержке 120 мин приводило к образованию смеси нитридов Nb_4N_3 и Nb_2N по всему сечению образца. При этом на сколе граница раздела нитрид/металлическая матрица на рисунке 12(в) практически неразличима.

Установлено, что в начале процесса азотирования образец покрывается тонкой пленкой нитрида, толщина которого с увеличением времени выдержки увеличивается. Нитридный слой представляет собой смесь фаз Nb_4N_3 и Nb_2N (см. дифрактограмму на рисунке 13 а), который легко отслаивается при расколе. Металлическая матрица насыщена азотом до состояния твердого раствора азота в ниобии с включениями фазы Nb_2N (рисунок 13 б).

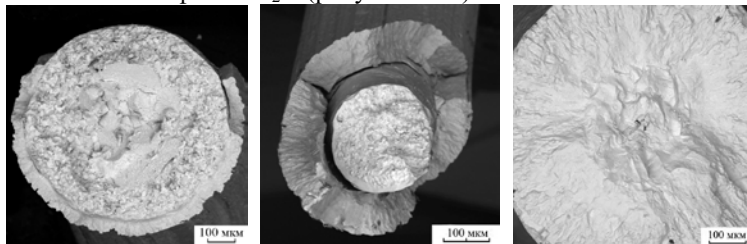


Рисунок 12 - РЭМ изображение поверхности скола экспериментальных образцов ниобия полученных при различных режимах обработки (температура/время); а — 1600 °С, 60 мин; б — 1600 °С, 120 мин; в — 1800 °С, 120 мин

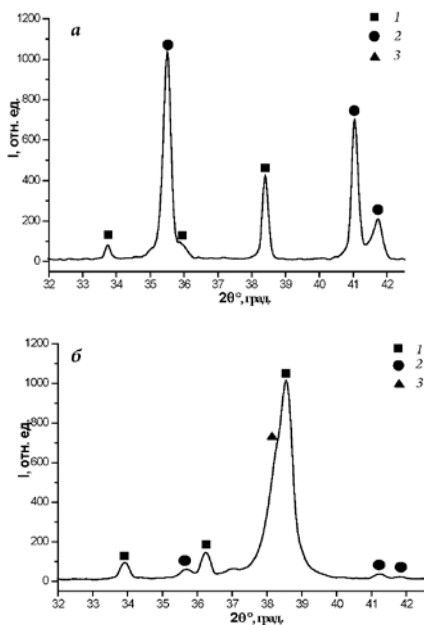


Рисунок 13 – Дифрактограммы
 а - внешний нитридный слой; б- центральная область (тв. раствор)
 1— Nb_2N , 2— Nb_4N_3 , 3— Nb

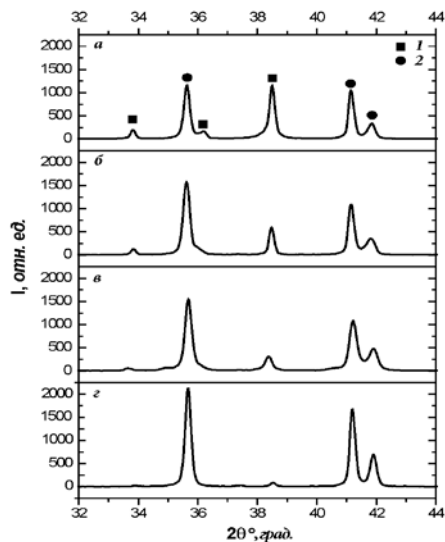


Рисунок 14 - Фрагменты дифрактограмм образцов нитрида ниобия, содержащих фазы Nb_2N (1) и Nb_4N_3 (2), температура эксперимента $1600\text{ }^{\circ}C$
a - время выдержки 60 мин; *b* - время выдержки 120 мин;
в - время выдержки 180 мин; *г* - время выдержки 300 мин

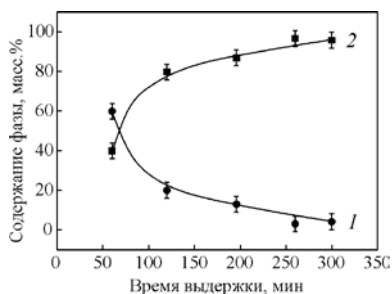


Рисунок 15 – Зависимость изменения соотношения фаз Nb_2N (1) и Nb_4N_3 (2) от времени выдержки

Из анализа данных, полученных методом рентгеновской дифракции, для экспериментальных образцов были определены области когерентного рассеивания образцов и содержащихся в них фаз (таблица 4), рассчитан фазовый состав образцов в процентах (таблица 5).

Таблица 4 - Области когерентного рассеивания образцов

Образец	Фаза	Размер ОКР [Å]
а	Nb ₂ N	350
	Nb ₄ N ₃	352
б	Nb ₂ N	496
	Nb ₄ N ₃	330
в	Nb ₂ N	327
	Nb ₄ N ₃	337
г	Nb ₂ N	436
	Nb ₄ N ₃	387

Определено, что взаимодействие металлического ниобия с газообразным азотом идет по следующей схеме: Nb → твердый раствор Nb_{1-x}N_x → Nb₂N → Nb₄N₃. Это согласуется с диаграммой состояния, то есть реализуется выход на концентрацию азота ~ 40%. Протекающие в ходе азотирования фазовые превращения приводят к непрерывному изменению общего электрического сопротивления образца. Показателем окончания взаимодействия образца с газообразным азотом при азотировании является отсутствие изменений вольтамперных характеристик силовой установки в течение 20 мин. Для образцов, азотированных при температуре 1600 °С в течение 300 мин, имеющих стабильные показатели тока и напряжения в течение 20 мин, по результатам РФА регистрируется только фаза Nb₄N₃ (рисунок 14 г).

Таблица 5 - Состав образцов в процентах

Содержание фаз в образцах в массовых и объемных процентах							
а				б			
Nb ₂ N		Nb ₄ N ₃		Nb ₂ N		Nb ₄ N ₃	
Об. %	Масс. %	Об. %	Масс. %	Об. %	Масс. %	Об. %	Масс. %
12	11,95	88	88,05	7	6,97	93	93,03
в				г			
Nb ₂ N		Nb ₄ N ₃		Nb ₂ N		Nb ₄ N ₃	
Об. %	Масс. %	Об. %	Масс. %	Об. %	Масс. %	Об. %	Масс. %
4	3,98	96	96,02	2	1,99	98	98,01

При повышении температуры обработки до 2300 °С и выше наблюдается сублимация с поверхности образца хлопьев, оседающих на холодных частях реактора в виде черного порошка. Определили методом дифрактометрии, что порошок состоит из NbN (рисунок 16).

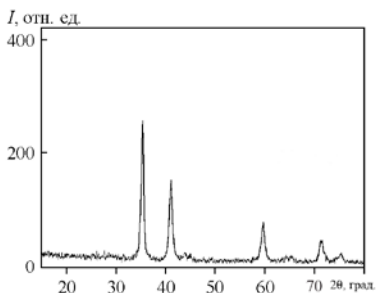


Рисунок 16 – Дифрактограмма NbN, все max.рефлексы дифрактограммы соответствуют фазе NbN, гцк арас.=4,379 Å, аспр..=4,375 Å, ОКР=86 Å

Механические свойства нитридов ниобия (микротвердость), полученных при малых временах азотирования (10–20 мин), согласуются с литературными данными, согласно которым процесс азотирования протекает нестабильно и плохо воспроизводим. Для лучшего понимания процессов, происходящих в ходе реакции, для серии образцов был проведен количественный рентгенофлуорисцентный анализ, результаты которого приведены в таблице 6.

Таблица 6 –Результаты количественного рентгенофлуорисцентного анализа

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

Изготовление полых экспериментальных образцов ниобия при азотировании. Установили, что при условии подачи в реакционную камеру небольшого объема кислорода на начальной стадии эксперимента при температуре ~ 1000 °С на поверхности ниобиевой преформы образовался тонкий оксидный слой, препятствующий диффузии азота внутрь преформы. За счет чего происходит “запирание” диффузии азота внутрь преформы, не препятствующее диффузии ионов ниобия; сначала на границу оксид/азот, а затем нитрид/азот. В

результате выхода ионов ниобия на поверхность в толще металла образуется трехмерная полость, повторяющая геометрию исходной преформы. Для преформ, изготовленных из проволок, полость имеет вид микротрубки, диаметр которой зависит от времени генерирования запирающего слоя. На рисунке 17 представлены РЭМ фотографии полого образца нитрида ниобия.

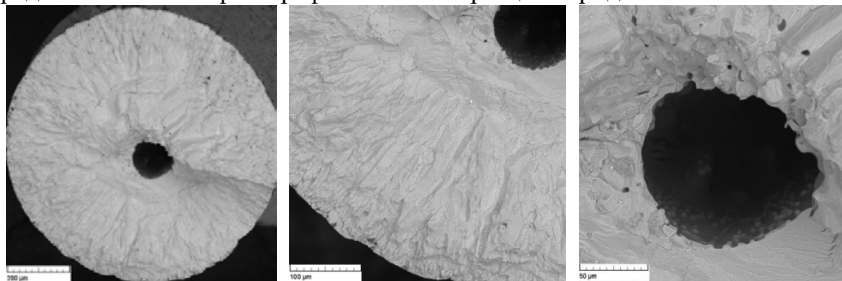


Рисунок 17 - РЭМ фотография скола микротрубки нитрида ниобия

3.4 Структурные превращения в процессе азотирования образцов тантала. Активное взаимодействие металлического тантала с азотом проходит при температурах от 700 до 2000 °С, в связи с этим эксперименты проведены в указанном температурном интервале. При нагреве (до температуры эксперимента) со скоростью до 100 °С/мин происходит отщепление “микрочастиц” нитрида, сопровождающееся их осыпанием и уменьшением сечения преформы, за счет которого происходит ее неконтролируемый нагрев и перегорание.

При температурах 1300 – 1500 °С происходит образование на поверхности изолирующего Ta_3N_5 ; оставшаяся токопроводящая часть преформы за счет уменьшения сечения быстро перегревается, что приводит к отслоению слоя – изолятора и быстрому перегоранию оставшейся части металлического образца.

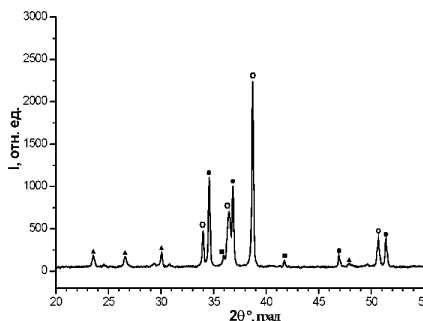
Увеличением скорости нагрева образцов до максимально возможной (скачкообразный выход на температуру обработки) удалось сохранить геометрию исходной металлической заготовки и получить после азотирования компактные по форме образцы нитридов тантала. Однако, в близкой к токовым области, из-за существующего в данной зоне температурного градиента и резкого различия в физико-химических и электрических свойствах присутствующих фаз, происходило расслаивание образцов, что, в свою очередь, вело к уменьшению удельного сечения образца и, соответственно, локальному перегреву с потерей электрического контакта.

В связи с тем, что соединения тантала с азотом имеют различные физико-химические свойства, а их электрическая проводимость существует в интервале от металлической (в $\gamma-Ta_2N$, $\epsilon-TaN$, $\delta-TaN$, Ta_5N_6), до полностью изолирующей (в Ta_3N_5), образцы получаемого материала либо полностью

расплаивались в процессе реакции, либо, увеличиваясь в объеме в ~3-7 раз, теряли исходную геометрию и прочность.

На рисунках 18-20 представлены дифрактограммы образцов, состоящих из смеси нитридов тантала, полученных быстрым нагревом исходных металлических преформ.

Образец, полученный при температуре 1500 °С (рисунок 18), по составу представляет собой фазу $Ta_2N \sim 50\%$ об. гексагональный, $\sim 46\%$ об. TaN гексогональный, $TaN \sim 2\%$ об. кубический, а так же $\sim 2\%$ об. триклинного низкосимметричного оксида Ta_2O_5 . Нитрид Ta_2N находится в области гомогенности гексогональной фазы $\gamma(TaN_{0,40-0,5})$ и является основной фазой, нитрид TaN имеет гексагональную структуру типа $CoSn$, кубический $\beta-TaN$ ($TaN_{0.05}$) имеет сверхструктуру в решетке $\alpha-TaN$

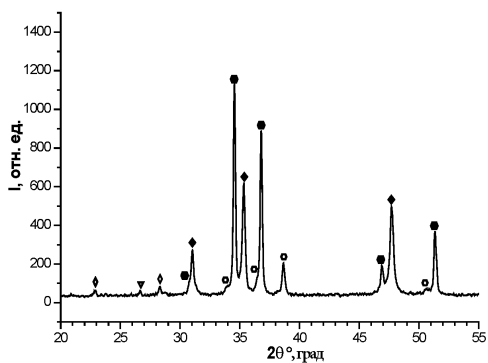


Стех. формула	Обозначение
TaN	◐
TaN	■
Ta_2N	◑
Ta_2O_5	▲

Рисунок 18 - Дифрактограмма образца нитрида тантала, полученного при температуре 1500 °С

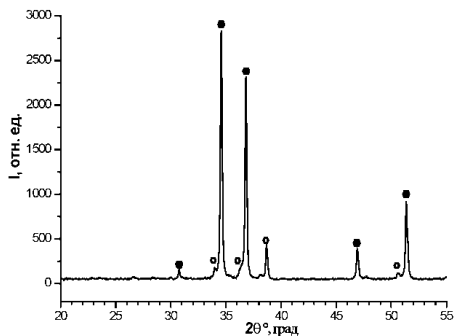
Образец, полученный при температуре 1700 °С (рисунок 19), по составу представляет собой следующие фазы: гексагональные модификации $TaN \sim 74\%$ масс., $NTa \sim 17\%$ масс., фаза $Ta_2N \sim 8\%$ масс., присутствуют следы оксидов $TaO_2 \sim 1\%$ и $Ta_2O_5 \sim 1_{\text{масс.}}\%$.

Образец, полученный при температуре 1900 °С (рисунок 20), по составу представляет собой следующие фазы: основная фаза гексагональный $TaN \sim 91_{\text{масс.}}\%$, а так же $Ta_2N \sim 9_{\text{масс.}}\%$.



Стех. формула	Обозначение
TaN	●
NTa	◆
Ta ₂ N	◻
Ta ₂ O ₅	◇
TaO ₂	▽

Рисунок 19 - Дифрактограмма образца нитрида тантала, полученного при температуре 1700°C



Стех. формула	Обозначение
TaN	●
Ta ₂ N	◻

Рисунок 20 - Дифрактограмма образца нитрида тантала, полученного при температуре 1900°C

На рисунке 21 представлены фотографии РЭМ изображения поверхности продуктов взаимодействия тантала с газообразным азотом в процессе азотирования. При исследовании микрофотографий наблюдается образование двух морфологически контрастных фаз. В результате взаимодействия с азотом на поверхности образуется тугоплавкий слой, под

которым происходит локальный перегрев и плавление взаимодействующего с азотом металлического тантала. Результат такого взаимодействия представлен на рисунке 21 (в). Из рисунка видно, что в процессе азотирования происходит локальный перегрев образца, что ведет к неоднородности структуры и ухудшению свойств получаемых материалов.

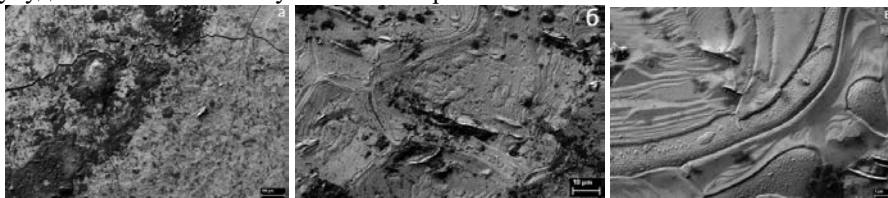


Рисунок 21- РЭМ изображения поверхности продуктов взаимодействия тантала с газообразным азотом в процессе азотирования

На рисунке 22 представлены РЭМ фотографии скола нитрида тантала. В объеме образца наблюдается наличие полостей, возникающих из-за различия скоростей диффузии компонентов во время азотирования, что отрицательно влияет на механические свойства материала.

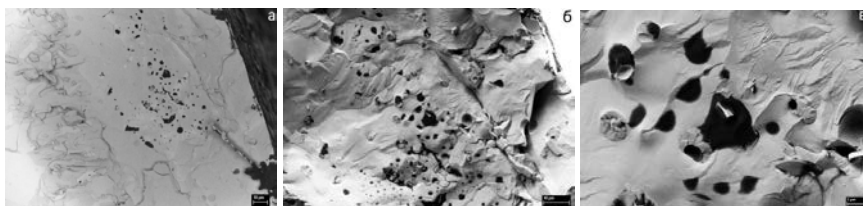


Рисунок 22 - РЭМ фотографии скола нитрида тантала

В ходе эксперимента было выявлено, что медленный нагрев исходных танталовых преформ со скоростями $\sim 100^\circ/\text{мин}$ приводит к разрушению заготовки непосредственно в тоководах. Использование “мгновенного” нагрева заготовок до температуры эксперимента удалось получить нитриды, состоящие из смеси различных нитридных фаз. Однако, нитриды тантала, получаемые методом окислительного конструирования, нагревом электрическим током образцов, имеют низкие механические свойства, в процессе эксперимента расслаиваются и перегорают в тоководах. Таким образом, установили, что для получения образцов компактного нитрида тантала следует изменить тип нагревательного оборудования.

В главе четыре приведены результаты исследований электрофизических свойств полученных компактных нитридов подгруппы ванадия при криогенных температурах. Для исследования выбирались образцы (изготовленные с использованием подхода окислительного конструирования), обладающие лучшими механическими свойствами. Несмотря на тот факт что

нам не удалось зафиксировать перехода в сверхпроводящее состояние, стоит сделать вывод, что целесообразно продолжить исследования в данном направлении. Результаты испытаний представлены в работе в графическом виде по каждому материалу.

Глава пять посвящена механическим свойствам полученных нитридов, изученных методом наноиндентирования. Построены диаграммы зависимости средних величин F (мН)- h (нм), установлены величины нанотвердости (H) и модуля Юнга (E) полученных нитридов. Для массивных титановых образцов произведен послыйный анализ нанотвердости и значений модуля Юнга (от поверхности к геометрическому центру образца). Для полученных образцов нитрида тантала измерить показатели нанотвердости и модуля Юнга не удалось. Величины средних значений нанотвердости и модуля Юнга представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Величины средних значений нанотвердости и модуля Юнга

Материал	Нанотвердость, H (ГПа)	Модуль Юнга, E (ГПа)
VN	20	216
Nb ₄ N ₃	22,7	208,6
TiN	17.7	219.3

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан способ одностадийного получения компактных нитридов ванадия (V), ниобия (Nb), тантала (Ta) и титана (Ti) заданной формы с использованием подхода окислительного конструирования (ОК), основанный на прямом одностадийном окислении металлических преформ газообразным азотом. Процесс характеризуется встречным диффузионным массопереносом металла на поверхность и азота в объем преформы, чем и обеспечивается компактность, высокая плотность, низкая дефектность структуры и сохранение исходной формы.

2. Разработана и изготовлена установка, позволяющая получать компактные нитриды металлов с большой площадью поперечного сечения. Установка обеспечивает возможность подбора оптимального состава атмосферы введением различных окислительных, восстановительных и инертных газов.

3. Получен компактный нитрид ванадия с фазовым составом, соответствующим стехиометрическому нитриду ванадия VN.

4. Получены компактные нитриды ниобия: Nb₂N, Nb₄N₃. Выявлен порядок фазовых превращений в ряду Nb → твердый раствор → Nb₂N → Nb₄N₃. Определена зависимость конверсии нитридов от времени процесса. Методом сублимации с поверхности металлической заготовки получен порошкообразный нитрид ниобия состава NbN.

5. На примере нитрида ниобия Nb_4N_3 показана возможность искусственного изменения диффузионных потоков путем запираания диффузии азота внутри преформы с помощью создания оксидного слоя. В результате сохраняющегося транспорта металла на поверхность преформы вместо целых стержней образуются керамические трубки, форма которых соответствует форме исходной металлической преформы.

6. Установлено, что при получении компактных нитридов тантала (Ta_xN_y) резистивным нагревом в металлическом образце образуется смесь нитридных фаз, электрическая проводимость которых меняется от металлической до диэлектрической. Появление фаз с изолирующими свойствами приводит к локальным перегревам с последующим разрушением образцов в тоководах.

7. При температуре выше температуры плавления исходного металла синтезированы массивные (сечением $\sim 18 \text{ мм}^2$) образцы нитрида титана (TiN). Экспериментально доказана возможность применения подхода окислительного конструирования для получения массивных керамических и металлокерамических изделий из нитридов.

**Основные результаты диссертационного исследования
опубликованы автором в следующих работах, в изданиях, рекомендованных
ВАК РФ:**

1. Шокодько, А.В. Получение нитридов ниобия одностадийным методом/ А.В. Шокодько, Л.И. Шворнева, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев// Перспективные материалы. - 2012. - № 3. С. 87-91.

2. Шокодько, А.В. Получение компактного нитрида ванадия с применением подхода окислительного конструирования и исследование его свойств/ А.В. Шокодько, А.А. Ашмарин, А.С. Чернявский, Л.И. Шворнева, Г.Ю. Юрков, К.А. Солнцев // Перспективные материалы. - 2013. - № 1, С. 80-84.

3. Шокодько, А.В. 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. // Перспективные материалы. - 2013. - № 3 С/ 80-84.

4. Шокодько, А.В. 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 // Перспективные материалы. - 2013. - № 3. С. 80

5. Кузнецов, К.Б. Одностадийный процесс синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы/ К.Б. Кузнецов, А.В. Шокодько., А.А. Ашмарин, А.И. Огарков, К.А. Шашкеев, С.В. Шевцов, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев // Перспективные материалы. - 2015. - № 2. - С. 70-78