

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
академик РАН,
доктор химических наук,
профессор Солнцев К.А.

Научный консультант:
к.т.н. Чернявский А.С.

Москва 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Список сокращений | 4 |
| Введение | 5 |
| Глава 1. Общие сведения о кинетике и механизмах процесса азотирования тугоплавких металлов, сверхпроводящие свойства | 13 |
| 1.1 Взаимодействие азота с ванадием (V - N) | 13 |
| 1.2 Взаимодействие азота с ниобием (Nb -N) | 16 |
| 1.3 Взаимодействие азота с танталом (Ta -N) | 19 |
| 1.4 Взаимодействие азота с титаном (Ti -N) | 25 |
| 1.5 Общие сведения о способах реализации процесса азотирования | 27 |
| 1.6 Сверхпроводящие свойства нитридов металлов IV – V групп | 29 |
| Глава 2. Методики азотирования и исследования образцов | 31 |
| 2.1 Технические характеристики и виды материалов | 31 |
| 2.2 Установка для азотирования | 35 |
| 2.2.1 Установка для азотирования в среде газообразного азота | 35 |
| 2.2.2 Установка для азотирования массивных образцов в газовых средах | 38 |
| 2.3 Методы исследования | 43 |
| 2.3.1 Исследование фазового состава | 43 |
| 2.3.2 Исследование морфологии поверхности | 46 |
| 2.3.3 Исследование элементного состава | 47 |
| 2.3.4 Определение микротвердости | 47 |
| 2.3.5 Измерение нанотвердости | 48 |
| 2.3.6 Определение гидростатической плотности образцов после азотирования в среде азота | 48 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.3.7 Измерение удельного сопротивления | 48 |
| 2.3.8 Измерение электрического сопротивления в процессе азотирования металлов (исследование кинетики процесса азотирования) | 50 |
| Глава 3. Экспериментальная часть | 51 |
| 3.1 Структурные превращения в процессе азотирования образцов титана | 51 |
| 3.2 Структурные превращения в процессе азотирования образцов ванадия | 58 |
| 3.2.1 Исследование остаточных напряжений, возникающих в образцах ванадия в процессе его азотирования | 63 |
| 3.3 Структурные превращения в процессе азотирования образцов ниобия | 67 |
| 3.3.1. Возможность изготовления полости в экспериментальных образцах ниобия при азотировании | 80 |
| 3.4 Структурные превращения в процессе азотирования образцов тантала | 81 |
| ГЛАВА 4. Электрофизические свойства компактных нитридов подгруппы ванадия при криогенных температурах | 90 |
| 4.1 Исследование электрических свойств нитрида ванадия | 90 |
| 4.2 Исследование электрических свойств нитрида ниобия | 93 |
| 4.3 Исследование электрических свойств нитрида тантала | 96 |
| ГЛАВА 5 . Исследование нанотвердости и микротвердости полученных образцов | 99 |
| 5.1 Испытания нитрида ванадия | 100 |
| 5.2 Испытания нитрида ниобия | 101 |
| 5.3 Испытания нитрида титана | 102 |
| Общие выводы | 109 |
| Список литературы | 111 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВТСП – высокотемпературный сверхпроводник;

ГПУ – гексагональная плотноупакованная;

ГЦК – гранецентрированная кубическая;

Me - металл;

ОКТК - окислительное конструирование тонкостенной керамики;

ОК - окислительное конструирование;

ОСЧ - особо чистый;

ОЦК – объемцентрированная кубическая;

ПИД – пропорционально – интегрально - дифференциальный;

СИТ – стабилизированный источник тока;

ЧДА - чистый для анализа;

Лит. – литературный;

Экс. – экспериментальный;

т.н. – так называемый;

т.п. – тому подобное;

ЭДС – электродвижущая сила.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Одновременно с развитием современной металлургии тугоплавких металлов и сплавов продолжают работы по совершенствованию методик получения широкого спектра неметаллических тугоплавких соединений, перспективных для применения в промышленности. Разработка, создание тугоплавких соединений и изделий из них ведет к повышению экономических и технических показателей по сравнению с применением металлов и сплавов.

Изучением процессов азотирования различных металлических систем занимаются многие коллективы на протяжении нескольких десятилетий, но интерес к ним не ослабевает. Это, в первую очередь, связано с тем, что устойчивое развитие различных отраслей техники зависит от разработки материалов со специальными свойствами (функциональных и конструкционных). Среди них особое место занимают тугоплавкие неметаллические материалы, в частности, нитриды металлов, что определяется их физическими и химическими свойствами, а так же свойством большинства нитридов (IV-V групп) сохранять высокие показатели электропроводимости [1, 2]. Нитридные соединения характеризуются термодинамической стабильностью, инертностью в агрессивных средах, высокими показателями твердости и износостойкости, широким диапазоном теплофизических свойств. Многие нитриды металлов выступают как класс огнеупоров, инструментальных, конструкционных, космических материалов, современных сплавов электротехнического назначения, атомной энергетики [2].

Особо стоит подчеркнуть, что посредством азотирования можно получать как поверхностный нитридный слой (композитные соединения), так и целиком нитридные материалы. Эти материалы обладают специальными функциональными свойствами: сегнетоэлектрики, стабильные диэлектрики,

высокотемпературные сверхпроводники, твердые покрытия с заданными свойствами. Так же стоит отметить, что технология азотирования экологична, проста в технологическом аспекте и поэтому является одним из наиболее перспективных и эффективных методов обработки.

На сегодняшний день наиболее широкое применение получили нитриды переходных металлов (рисунок 1), нанесенные в виде тонких пленок. Они используются в качестве твердых покрытий, коррозионно-, абразивно- и износостойких слоёв, декоративных покрытий. Пленки нитридов переходных металлов активно применяются в микроэлектронике, поскольку обладают изоляционными, полупроводниковыми, сверхпроводящими, оптическими и рядом других важных свойств [3, 4, 5].

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|--------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|--------------------------------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | | Ti Z=22 M=47,956 г/моль Ar4s23d2 | | V Z=23 M=50.94 г/моль Kr4d ⁵ 5s ¹ | | Nb Z=41 M=92.91 г/моль Kr4d ⁴ 5s ¹ | | | | | | | | | | | |
| H | | | | | | | | | He | | | | | | | | |
| Li | Be | | | | | | B | C | N | O | F | Ne | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra | Ac | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | Ta Z=73 M=180.95 г/моль Xe4f ¹⁴ 5d ³ 6s ² | | | | | | | | | | | | | |

Рисунок 1 - Выделены элементы периодической системы химических элементов соединения которых изучались в работе

В то же время, несмотря на ряд технических достоинств, получение массивных изделий из тугоплавких нитридных материалов, особенно сложной формы, при использовании классических керамических подходов является трудновыполнимой задачей. Потребность в продукции из нитридов тугоплавких металлов в качестве сверхпроводников, инертных разбавителей ядерного топлива, носителей катализаторов и самостоятельных катализаторов, весьма высока [6, 7].

Для решения задач по получению таких изделий и изучения свойств получаемых материалов необходимы принципиально иные подходы, позволяющие получать изделия сложных форм за минимально возможное количество технологических стадий.

Из литературных источников известно, что 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 большое 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 [3, 6, 8].

В связи с этим получение нитридов металлов и их композитов на основе металлов подгруппы ванадия, а так же титана с использованием подхода окислительного конструирования в среде молекулярного азота представляет особый интерес [9].

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 нитридизации 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 [9, 10].

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 $S_{\text{п}}$ 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.

Методика исследования заключается в проведении обзора и анализе способов получения изделий из нитридов переходных металлов, постановке и проведении экспериментов с целью получения компактных нитридных керамик с применением подхода окислительного конструирования и определения их структуры, фазового состава, электрофизических и механических свойств.

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 ($Ti (S_{\pi} \sim 18 \text{мм}^2)$)).

2. Комплексными исследованиями с применением методов измерения электрической проводимости, рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии определен порядок фазовых превращений в ряду $Nb \rightarrow$ твердый раствор $\rightarrow Nb_2N \rightarrow Nb_4N_3$, 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 УХЛЮ1 для получения компактных нитридов металлов с площадью поперечного сечения $\sim 18 \text{ мм}^2$.

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 $\sim 18 \text{ мм}^2$ 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.

Достоверность результатов исследования обоснована применением методик испытаний, регламентируемых нормативной документацией РФ и ЕС, удовлетворительной сходимостью результатов лабораторных исследований и испытаний.

Апробация

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”, Naspra, Krimea Ukraine Septembr 29 – October 5; Новые материалы и технологии. Казань, Россия 21-25 сентября 2015г; XIV Китайско-Российский симпозиум "Новые материалы и технологии", Санья, КНР, 29-30 ноября 2017 г.

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. Подтверждена возможность получения массивных керамик при температурах выше температуры плавления азотируемого металла.

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.

ГЛАВА 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О КИНЕТИКЕ И МЕХАНИЗМАХ
ПРОЦЕССА АЗОТИРОВАНИЯ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ,
СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

1.1 Взаимодействие азота с ванадием (V-N)

Несмотря на многочисленные исследования, система ванадий – азот изучена не в полном объеме. На рисунке 1.1 приведена фазовая диаграмма состояния системы ванадий – азот (V-N) [11].

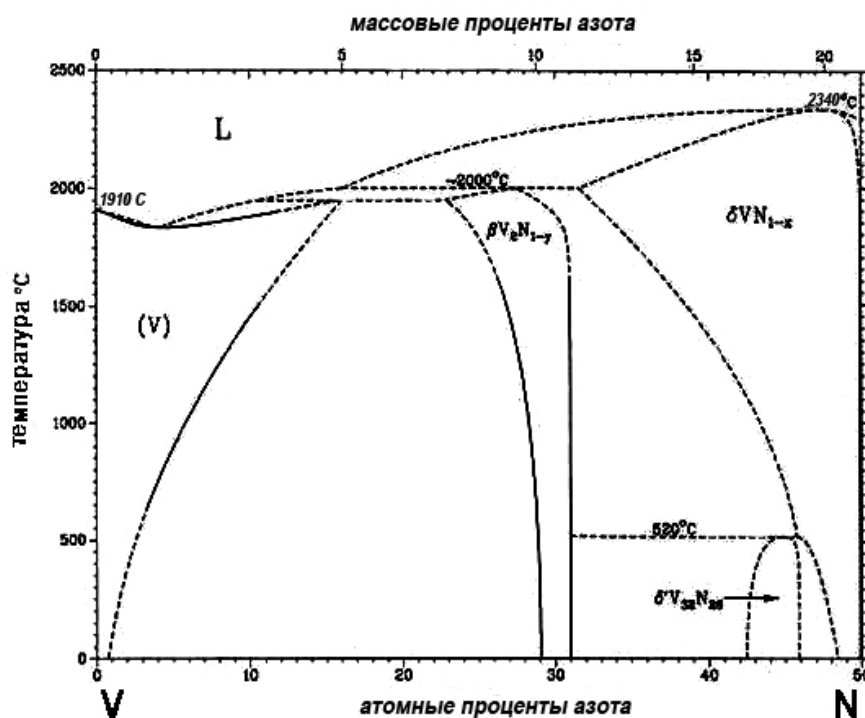


Рисунок 1.1 - Фазовая диаграмма состояния системы ванадий – азот (V-N)

Ванадий обладает высоким химическим сродством к азоту. Из анализа диаграммы состояния видно, что в широком температурном интервале существуют две нитридные фазы - кубическая модификация VN_{1-x} и гексагональная модификация V_2N_{1-x} . Установлено, что нитрид VN_{1-x} существует в интервале составов от $VN_{1,00}$ до $VN_{0,71}$ (21,5—16,4% N), отвечающих формуле VN

(γ – фаза). Между $\text{VN}_{0,71}$ и $\text{VN}_{0,43}$ (16,4—10,5%_{масс.}N) располагается двухфазная область существования обоих нитридов, а интервал $\text{VN}_{0,43}$ — $\text{VN}_{0,37}$ (10,5—9,3%_{масс.}N) является областью гомогенности нитрида V_2N_{1-x} , с увеличением содержания азота в соединении период решетки гексагональной β – фазы возрастает (рисунок 1) [12]. Сплавы, содержащие до 9,3%_{масс.} азота ($\text{VN}_{0,37}$), двухфазны (α – тв. раствор и β – фаза). На рисунке 1.2 представлена зависимость периодов решетки нитрида ванадия от содержания азота.

Так же на диаграмме состояния представлен нитрид $\text{V}_{32}\text{N}_{26}$, имеющий пространственную группу $\text{P4}_2/\text{mmn}$ и при нагревании до ~ 800 К претерпевающий перитектоидное разложение на смесь нитридов VN_{1-x} и V_2N_{1-x} . Фаза кубического мононитрида ванадия VN_{1-x} при комнатной температуре имеет узкую область гомогенности, в тоже время при нагревании эта область расширяется до составов, близких к $\text{VN}_{0,7}$ (при температуре ~ 2000 °C). При температуре выше 2000 °C граница области гомогенности смещается в сторону VN_1 (стехиометрического состава), который плавится с разложением при 2340 °C. Гексагональная фаза V_2N_{1-x} имеет узкую область гомогенности, при температуре 2000 °C плавится с перитектическим разложением на жидкий ванадий и высокотемпературную фазу VN_{1-x} .

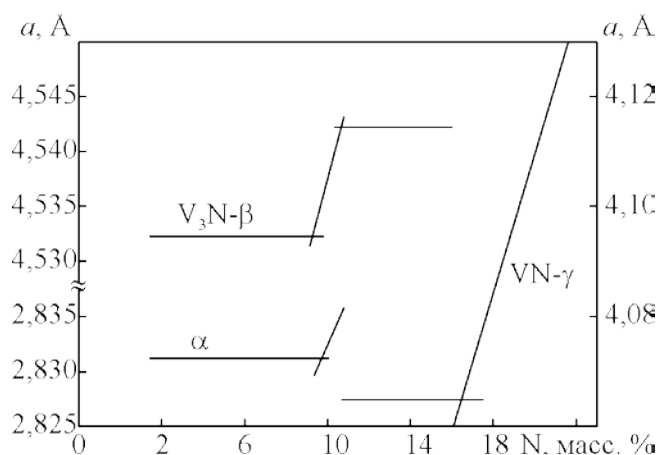


Рисунок 1.2 - Зависимость периодов решетки нитрида ванадия от содержания азота

Порошкообразный нитрид ванадия имеет серо-коричневый цвет с фиолетовым оттенком, препараты с максимальным содержанием азота — бронзовый цвет 13. Плотность образцов нитрида ванадия варьируется в

зависимости от фазового состава (таблица 1.1). Основные физические характеристики нитрида ванадия приведены в таблице 1.2 [13, 14].

Таблица 1.1 – Данные параметров плотности образцов нитрида ванадия в зависимости от фазового состава

| Состав | Удельный вес | |
|--------------------|------------------|-----------|
| | Гидростатический | Расчетный |
| VN _{1,00} | 6,040 | 6,102 |
| VN _{0,87} | 5,988 | 6,089 |
| VN _{0,72} | 5,972 | 6,066 |
| VN _{0,38} | 5,967 | 5,987 |

Таблица 1.2 - Основные физические характеристики нитрида ванадия VN

| Свойства | Данные |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Тип решетки | Кубическая B1 |
| Период решетки, нм | 0,412 |
| Плотность, г/см ³ рентгеновская | 6.102 |
| экспериментальная | 6.040 |
| Микротвердость HV [50 Г], Мн/м ² (кГ/мм ²) | 1520±115 |
| Модуль упругости E, Па | 3,9*10 ⁻¹¹ |
| Предел прочности при изгибе | - |
| Температура плавления, °С | 2360 |
| Коэффициент теплового расширения β*10 ⁻⁶ | 8,1 |
| Теплопроводность, [кал/(см*сек*град)] | 0,0270±0,007 |
| Термодинамические данные - | 251±20 |

| | |
|-------------------------------------------|-----------|
| ΔH , кДж/моль | |
| Удельное электросопротивление, мкОм*см | 85,0±4,0 |
| Сверхпроводимость, К | 7,50-8,20 |
| Постоянная Холла | +0,42±0,2 |

Нитрид ванадия VN нерастворим в соляной и серной кислотах, разлагается при кипячении в азотной кислоте, а так же при нагревании с едким натром и кипячении в растворе едкого калия [3, 15]. При комнатной температуре водные растворы щелочей практически не разлагают нитрид ванадия VN. При длительном кипячении в концентрированной серной кислоте VN медленно разлагается с выделением аммиака. При нагревании на воздухе нитрид ванадия VN довольно устойчив, и окисляется в диапазоне температур 500—800 °С [16].

1.2 Взаимодействие азота с ниобием (Nb -N)

На рисунке 1.3 приведена фазовая диаграмма состояния системы ниобий – азот (Nb-N) [17]. Она является наиболее полной; несмотря на то, что в ней не отражено влияние давления, на диаграмме представлены все достоверно установленные фазы системы.

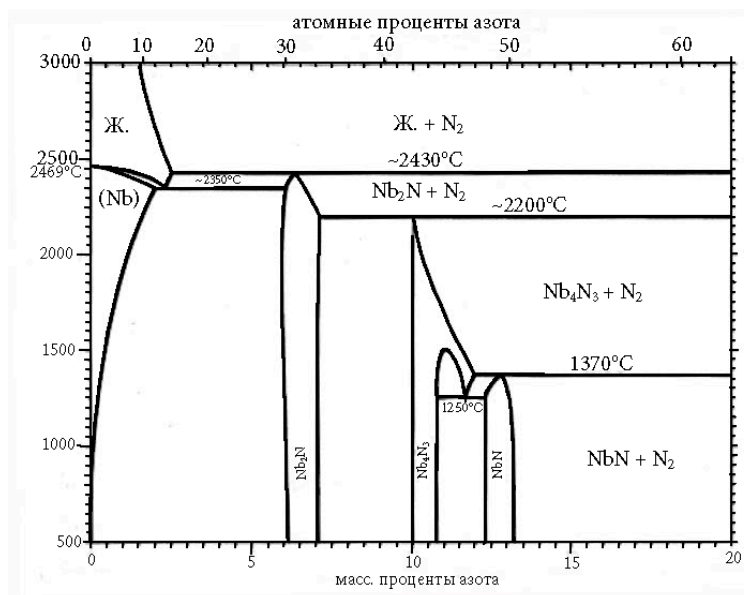


Рисунок 1.3 - Фазовая диаграмма состояния системы ниобий – азот
(Nb-N)

Систему ниобий – азот можно считать наиболее изученной среди металлов подгруппы ванадия [7]. Система ниобий — азот исследовалась неоднократно. Согласно фазовой диаграмме стоит отметить достоверно установленные фазы: от 0 до 3% масс. N содержится фаза (Nb) с пространственной группой $Im\bar{3}m$; установлено наличие фазы Nb_2N от ~ 5,9 до 7% масс. N с пространственной группой $R\bar{3}1m$; от ~10,2% масс. N содержится фаза Nb_4N_3 с пространственной группой $I4/mmm$. Начиная с содержания азота ~13,1% масс. и выше содержится фаза NbN с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$. Учитывая широкую область гомогенности соединений ниобия с азотом стоит выделить фазы о которых так же сообщалось. Это Nb_3N ~ 5% масс. N с пространственной группой $R4/m$; фаза $Nb_{10}N_9$, находящаяся в области 12% масс. N имеющая пространственную группу $R\bar{6}m2$; фаза NbN на 13,1% масс. N с пространственной группой $R\bar{6}_3/mmc$; фаза Nb_5N_6 15,3% масс. N с пространственной группой $R\bar{6}_3/mcm$; фаза Nb_4N_5 15,9% масс. N, принадлежащей пространственной группе $I4/m$ [5, 14].

Так же отмечается, что уже при 2% масс. N образующийся сплав содержит α - твердый раствор и имеет кубическую объемноцентрированную решетку с параметром, очень мало отличающимся от параметра решетки чистого ниобия (3,3017 Å) [5].

Основные физические характеристики нитрида ниобия NbN приведены в таблице 1.3 [5].

Таблица 1.3 - Основные физические характеристики нитрида ниобия NbN

| Свойства | Данные |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Тип решетки | гексогональная |
| Период решетки, нм | 0,296 |
| Плотность, г/см ³ рентгеновская | 8,41 |
| экспериментальная | 8,40 |
| Микротвердость HV [50 Г], Мн/м ² (кГ/мм ²) | 1396±26 |
| Модуль упругости E, Па | 4,8*10 ⁻¹¹ |
| Предел прочности при изгибе | - |
| Температура плавления, °С | 2300 |
| Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ | 10,1±2 |
| Теплопроводность, [кал/(см*сек*град)] | 0,009±0,002 |
| Термодинамические данные - ΔH, кДж/моль | 238±6 |
| Удельное электросопротивление, мкОм*см | 78,0±4,0 |
| Сверхпроводимость, К | 15,2 |
| Постоянная Холла | +0,52±0,19 |
| Магнитная проницаемость | - |

1.3 Взаимодействие азота с танталом (Ta -N)

На рисунке 1.4 приведена фазовая диаграмма состояния системы тантал – азот (Ta -N). Она является наиболее полной на сегодняшний день (датирована 1998 г.), получена на основе термодинамического анализа, опираясь на диаграмму 1975 г. из справочника Масальского и более поздние данные граничных фаз [18].

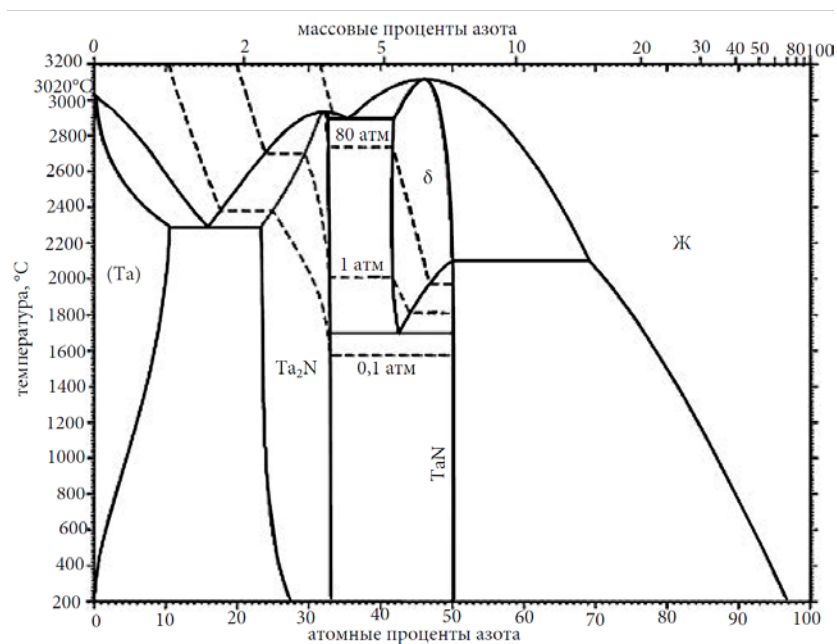


Рисунок 1.4 - Фазовая диаграмма состояния системы тантал – азот (Ta -N)

Исходя из обзора фазовой диаграммы от 0 до 1,5% масс. содержится фаза Ta с пространственной группой $Im\bar{3}m$. От 2,1 до 4,0% масс. N содержится фаза Ta₂N с пространственной группой $R\bar{6}3/mmc$. От ~ 4,9 до 7,2% масс. N δ – фаза с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. От 7,2 % масс. N содержится фаза TaN.

Так же в литературе имеются сообщения о существовании следующих фаз нитрида тантала, приведенных в таблице 1.4 [5, 14].

Таблица 1.4 -Фазы нитрида тантала

| Фаза | Содержание N% масс. | Пространственная группа |
|-----------|---------------------|-------------------------|
| Ta_9N_2 | ~1,7 | - |
| Ta_2N | ~3,7 | P31m |
| TaN | 7,2 | P63/mmc |
| Ta_5N_6 | 8,5 | P63/mcm |
| Ta_4N_5 | ~8,8 | I4/m |
| Ta_3N_5 | ~11,4 | Cmcm |

Тантал образует с азотом различные соединения стехиометрического состава. Нитридные соединения тантала в зависимости от состава могут быть как проводниками, полупроводниками, так и изоляторами, сверхпроводниками, а так же проявлять фотокаталитические свойства [19, 20]. В таблице 1.5 представлен обзор известных структурных типов нитрида тантала. Эти типы можно условно разделить на четыре группы:

- фазы, в которых атомарный азот входит в состав твердого раствора;
- специальная фаза Ta_2N ;
- фазы, в которых соотношение $Ta:N$ близко 1:1;
- обогащенные азотом фазы.

Эти фазы принципиально отличаются по своим физическим свойствам.

Три фазы нитрида тантала термодинамически стабильны, а именно: γ - Ta_2N , Ta_5N_6 и Ta_3N_5 . Этот вывод основан на результатах расчетов свободной энергии образования [21, 22]. Все остальные известные фазы метастабильны, в том числе часто наблюдаемый кубический δ - TaN (рисунок 1.5). Тем не менее, превращения метастабильных фаз в стабильные не происходят из-за чрезвычайно малого энергетического преимущества последних. Даже небольшое кинетическое

препятствие в процессе формирования нитрида тантала может привести к образованию метастабильных фаз [23].

Таблица 1.5 - Нитриды тантала и их структурные типы

| Фаза | Стехиометрия | Структурный тип/Комментарии | Источник |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| α -Ta(N) | TaN _{0.04} | Твердый раствор N в (ОЦК)-Ta | [24] [25] |
| β -Ta(N) | TaN _{0.05} | Суперструктура в решетке α -TaN | [26] |
| γ -Ta ₂ N | TaN _{0.5} | Гексагональная упаковка Ta, с атомами азота, Занимает половину пор (не | [27] |
| ε -TaN | TaN _{1.0} | Гексагональную структуру, CoSn типа (образуется при T > 1100 ° C, черный) | [26,27] |
| δ -TaN | TaN _{0.92-0.97} | Кубическая гранцентрированная структура, типа NaCl (золотой) | [28] |
| θ/v -TaN | TaN _{1.0} | Гексагональная структура, типа WC (формируется из ε -TaN за счет полиморфного превращения под высоким давлением) | [29] |
| Ta ₅ N | TaN _{1.2} | Гексагональная | [30] |
| Ta ₄ N | TaN _{1.25} | Тетрагональная | [27] |
| Ta ₂ N | TaN _{1.5} | Структура флюорита с упорядоченными вакансиями азота (а именно, изоструктура Sc ₂ O ₃) | [31] |

| | | | |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Ta ₃ N | TaN _{1.66} | Орторомбический, Fe ₂ TiO ₅ - типа (TaN ₆ -октаэдры, разделяющие краев и углов. Азот три и четыре скоординированных) | [32] |
|-------------------|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|

Степень окисления тантала изменяется от 0 до +5 при переходе от чистого тантала до соединений богатых азотом Ta_3N_5 . Изменение свойств в системе происходит от обедненного азотом γ - Ta_2N до нитрида Ta_3N_5 ; от металлических (соответственно) в (γ - Ta_2N , ε - TaN , δ - TaN , Ta_5N_6), до полностью диэлектрических в (Ta_3N_5).

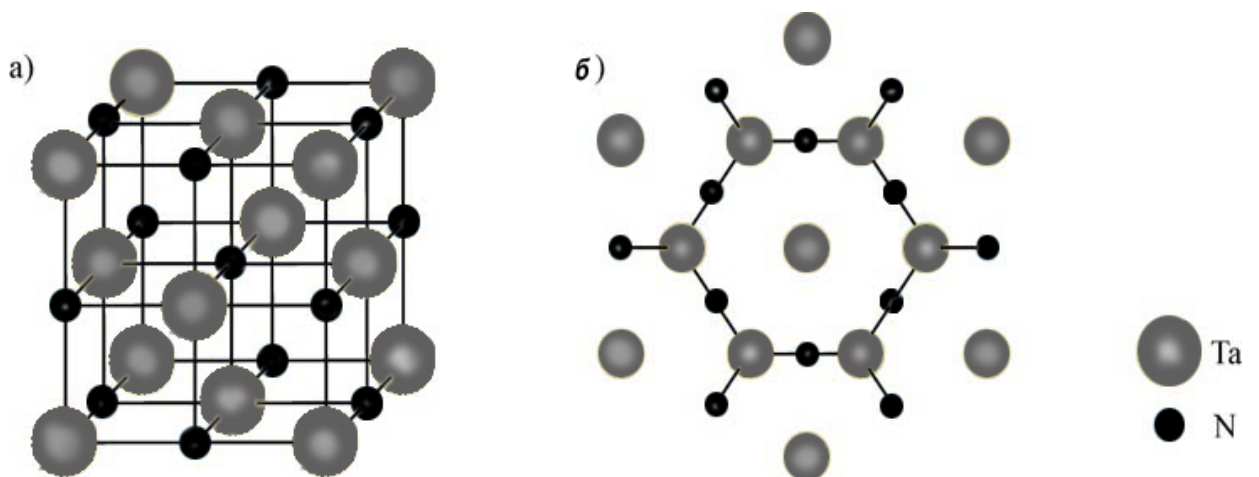


Рисунок 1.5 – Структуры нитрида тантала

а) кубический δ - TaN ; б) гексагональный δ - TaN (вид сверху)

Электропроводность нитрида тантала до 25% масс. N носит преимущественно дырочный характер, а при более высоких содержаниях азота – электронный, о чем, в частности, свидетельствует отрицательный знак термо-эдс. О сильной локализации валентных электронов у остовов атомом тантала и азота говорят невысокие значения твердости, высокая температура плавления TaN и низкие значения термо-эдс. По данным [14], теплопроводность у нитрида тантала решеточная, такая же как у полупроводникового нитрида хрома CrN , т.е. нитрид тантала занимает промежуточное положение между металлическими и

полупроводниковыми соединениями, причем, по-видимому, он ближе к полупроводникам, чем к металлам. Нитрид тантала TaN не обладает сверхпроводимостью до температур $1,2^{\circ}K$; Ta_2N переходит в сверхпроводящее состояние при температуре $9,5^{\circ}K$ [3]. Несмотря на то что основное применение находят фазы токопроводящего нитрида тантала TaN_x , имеется два подтвержденных применения фазы Ta_3N_5 , обладающей изолирующими свойствами. В первом случае он может быть использован для элементов фотокатализа в диапазоне видимого света для расщепления воды [19, 20]. Второе применение уже запатентовано: использование в качестве диэлектрического затвора в полевых транзисторах [33]. Поскольку диэлектрическая постоянная Ta_3N_5 выше 100, он может заменить SiO_2 как изолирующий слой между электродом затвора и основной кремния. На рисунке 1.6 представлена схема замены алюминия на медь и введения нитрида тантала (TaN) в качестве диффузионного барьера, а также замена поликристаллического кремния на TaN в качестве электрода затвора.

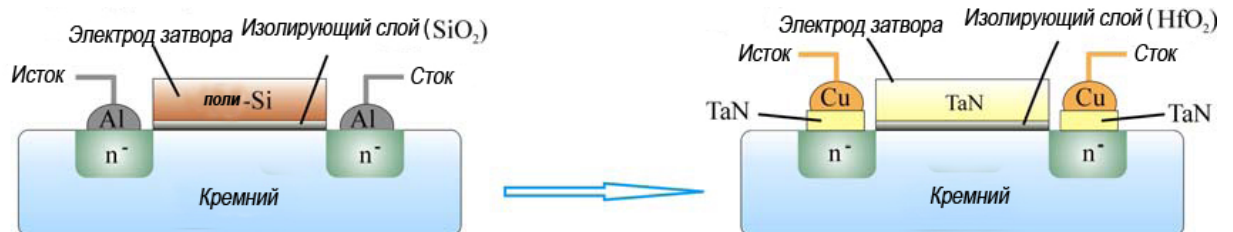


Рисунок 1.6 - Схема применения нитрида тантала для изменения структуры полевого транзистора с n-каналом

Основные физические характеристики нитрида тантала TaN приведены в таблице 1.6 [3, 14, 16].

Таблица 1.6 - Основные физические характеристики нитрида тантала TaN

| Свойства | Данные |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------|
| Тип решетки | |
| Период решетки, нм | 0,518 |
| Плотность, г/см ³ | |
| рентгеновская | 15,86 |
| экспериментальная | 15,46 |
| Микротвердость HV [50 Г], Мн/м ² (кГ/мм ²) | 1060±72 |
| Модуль упругости E, Па | 5,75*10 ⁻¹¹ |
| Предел прочности при изгибе | - |
| Температура плавления, °С | 3087±50 |
| Коэффициент теплового расширения β*10 ⁻⁶ | 3,6 |
| Теплопроводность, [кал/(см*сек*град)] | 0,0205±0,009 |
| Термодинамические данные - ΔН, кДж/моль | 251±2,5 |
| Удельное электросопротивление, мкОм*см | 128±15 |
| Сверхпроводимость, К | 1,88 |
| Постоянная Холла | -3,61±0,9 |
| Магнитная проницаемость | - |

1.4 Взаимодействие азота с титаном (Ti -N)

Система титан – азот является одной из наиболее изученных среди переходных металлов. На рисунке 1.7 приведена фазовая диаграмма состояния системы титан - азот (Ti – N). Диаграмма Ti -N рассчитана с помощью системы Thermo-Calc в сочетании с термодинамической базой данных SSOL4 [34].

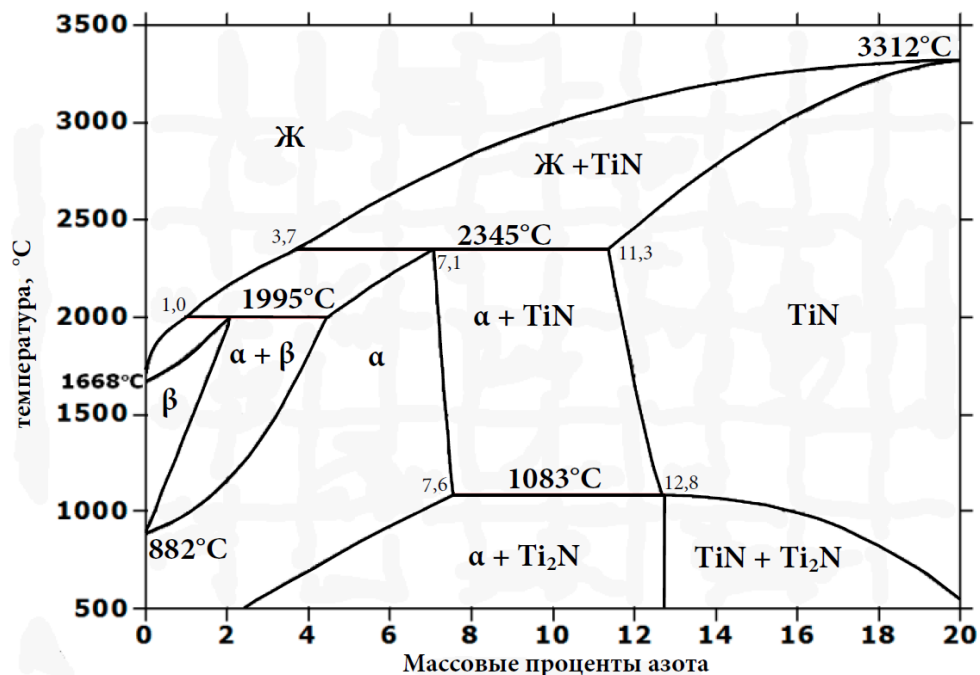


Рисунок 1.7 - Фазовая диаграмма состояния системы титан - азот (Ti – N)

Азот в титане выступает в роли α - стабилизатора, (α -Ti) - фаза (твердый раствор) с гексагональной плотноупакованной решеткой- (ГПУ) распространяется от 0 до 7,6% масс. N, образуется при температурах ниже 882 °С, с широким диапазоном составов, пространственная группа $P63/mmc$.

β – фаза (β -Ti) образуется при составах от 0 до ~ 2% масс. N в результате перетектического превращения при температуре ниже 1995 °С, обладает объёмцентрированной кубической решеткой (ОЦК), с пространственной группой $Im\bar{3}m$, так же как α -Ti, обладает широким диапазоном составов.

При составах от ~2,5% до 13% масс. N и температуре ниже 1083 °C в результате перетектоидного превращения образуется тетрагональная фаза Ti₂N (ϵ -фаза), с пространственной группой *P42/mnm*.

В области от 7,1% масс. N в результате перетектического превращения образуются фазы α + TiN, фаза TiN обладает гранецентрированной кубической решеткой (ГЦК) с широким диапазоном составов, с пространственной группой *Fm3m* [5].

Азот значительно увеличивает твердость и прочность титана при одновременно резком уменьшении пластичности. В холодном состоянии титановые сплавы содержащие азот очень плохо прокатываются. Уже при содержании азота выше 0.5%_{масс.} сплавы становятся настолько хрупкими, что не поддаются обработке [22].

Нитрид титана (TiN), в зависимости от состава и степени дисперсности, меняет цвет от светло-коричневого до бронзово-желтого [3, 5, 35]. Основные физические характеристики нитрида титана приведены в таблице 1.7 [3, 14].

Таблица 1.7 - Основные физические характеристики нитрида титана TiN

| Свойства | Данные |
|-------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| Тип решетки | Кубическая границентрированная B1 |
| Период решетки, [нм] | 0,423 |
| Плотность, г/см ³ | |
| расчетная | 5,423 |
| экспериментальная | 5,213 |
| Микротвердость HV [50 Г], [Мн/м ²] (кГ/мм ²) | 24500 (2450) |
| Модуль упругости, [Мн/м ²] (кГ/мм ²) | 256000 (25600) |
| Предел прочности при изгибе | - |
| Температура плавления, [°C] | 2950±50 |

| | |
|--------------------------------------------------------|-------|
| Коэффициент теплового расширения $\beta \cdot 10^{-6}$ | 9,35 |
| Теплопроводность, [кал/(см*сек*град)] | 0,07 |
| Термодинамические данные - ΔH , [кДж/моль] | 337,6 |
| Удельное электросопротивление, [мкОм*см] | 25,0 |
| Сверхпроводимость, [К] | 4,86 |
| Постоянная Холла | -0,67 |
| Магнитная проницаемость | +0,08 |

Нитрид титана обладает высокими показателями твердости, равными по шкале Мооса 8 - 9 единицам, но, несмотря на это, он малопригоден для производства твердосплавных режущих инструментов. Это связано с тем, что по показателям твердости нитрид титана уступает промышленным твердым сплавам и имеет сравнительно высокое парциальное давление азота при температурах спекания, применяемых при изготовлении твердых сплавов [3, 36].

Нитрид титана довольно устойчив в кислых средах, но горячие водные растворы щелочей растворяют его с выделением аммиака [5, 37].

Было обнаружено, что скорость поглощения азота мало зависит от давления. При 1000 °С поверхность образца становилась тусклой, при этом пленка настолько тонкая, что не скалывается и прочно связана с металлической основой [38].

1.5 Общие сведения о способах реализации процесса азотирования

Соединения металлов с азотом используются в металлургии и керамической промышленности на протяжении длительного периода [39]. Нитриды металлов находят широкое применение в современной технике. Они используются в производстве конструкционных и инструментальных материалов, способны

работать при высоких температурах, в агрессивных средах и при высоких нагрузках [3, 5, 40].

Учитывая некоторые различия в терминологии металлургической и керамической промышленности и подходы в описании, часто речь идет о близких и даже одинаковых по составу соединениях. В связи с этим необходимо рассмотреть различные подходы к получению соединений $Me - N$.

Методика процесса азотирования для получения покрытий на различных металлах практически не отличается (различаются лишь подходы, применяемое нагревательное оборудование и режимы обработки). Процесс азотирования можно разделить на следующие этапы: нагрев в среде газообразного носителя молекулярного азота (газообразный азот, аммиак), выдержка при данной температуре с целью получения необходимой толщины обработки материала (подбирается индивидуально в зависимости от поставленных задач), охлаждение [41, 42].

Механизмы образования нитридов, в частности, механизм химического взаимодействия газообразного азота с металлами, представляет значительный научный интерес, поскольку изучение процессов азотирования простых веществ позволяет делать выводы о природе химической связи в нитридах и тех энергетических изменениях, которые возникают при диссоциации молекулы азота и образовании нитридных фаз. Свойства нитридов переходных металлов во многом объясняются тем, что молекулы азота характеризуются второй по величине энергией связи двухатомных молекул после CO [7, 43, 44].

Нитриды переходных металлов образуют фазы внедрения, т.е. фазы с простыми структурами, построенными по типу внедрения атомов неметалла в кристаллическую решетку металла. Условием образования таких фаз является удовлетворение правилу Хэгга. При современных методах исследования для тугоплавких соединений известны исключения из этого правила [14], но в основном они справедливы. Согласно этому правилу, отношение радиусов атома металла R_{Me} и атома неметалла R_X должно удовлетворять условию (1.1)

$$0,41 \leq R_X / R_{Me} \leq 0,59 \quad (1.1)$$

Для углерода, азота, кислорода и переходных металлов IV и V групп значение R_X / R_{Me} всегда меньше критической величины Хегга [5, 7, 14].

Характерной особенностью получаемых соединений является существование кристаллической решетки металла, которая служит матрицей для внедряющихся атомов неметалла в ее междоузельные пустоты и образующих неметаллическую подрешетку. Матрицей структуры внедрения является решетка металла, в тетраэдрические или октаэдрические поры которой внедрены атомы неметалла; при этом может происходить искажение решетки. Фазы внедрения с составом Me_4X образуют обычно ГЦК – решетку, с составом Me_2X – гексагональную плотноупакованную (ГПУ), с составом MeX – ГЦК, или ОЦК, а так же гексагональную [7, 14].

Внедрение атомов неметалла в кристаллические решетки переходных металлов не является простым размещением атомов неметалла в порах решетки металла с образованием типа клатратов включения [45], а сопровождается образованием сильных химических связей между атомами металлов и неметаллов, радикально изменяющих их химические и физические свойства.

Несмотря на тот факт, что изучением процессов азотирования различных металлических систем занимаются многие коллективы на протяжении десятков лет, к данному типу обработки не ослабевает интерес [41, 42, 46]. Это связано, в первую очередь, с тем, что технология азотирования экологична, проста в технологическом аспекте, является одним из наиболее перспективных и эффективных способов изменения технологических свойств материала.

1.6 Сверхпроводящие свойства нитридов металлов IV – V групп

Практический интерес к сверхпроводящим материалам с высокими показателями функциональных характеристик связан с возможностями их применения в технике (термоядерной энергетике, медицине и пр.) [47, 48, 49].

Со времен открытия явления сверхпроводимости в 1911г. проведены многочисленные исследования по поиску, получению и разработке

сверхпроводящих материалов; заложены основы материаловедения сверхпроводников; созданы физические модели сверхпроводимости; определены многие факторы, характеризующие сверхпроводящее состояние .

Количество известных сверхпроводников на сегодняшний день достигает нескольких тысяч. Наиболее интересными с точки зрения практического применения являются так называемые жесткие сверхпроводники, сочетающие высокие значения перехода в сверхпроводящее состояние T_c , критического магнитного поля H_{k2} и критической плотности тока J_c . Первоначально представителями таких сверхпроводников являлись сплавы Nb-Ti, Nb-Zr, соединения со структурой A_3B , карбиды NbC, нитриды NbN, карбонитриды NbCN и халькогениды [49, 50].

Повышение T_c (намного выше T кипения азота – 77К) дало большие надежды на скорое применение ВТСП. Однако ситуация изменилась, когда потребовались материалы со стабильно высокими значениями плотности критического тока, устойчивыми к воздействию магнитного поля, температурным колебаниям, временным, атмосферным и масштабным факторам. Важными параметрами, кроме сверхпроводящих, стали плотность, прочность, формоустойчивость, совместимость с различными металлами, сплавами и керамиками, направленное формирование микроструктуры сверхпроводников для создания материалов с повышенными функциональными характеристиками [47, 51].

Автор считает, что нитриды переходных металлов обладают рядом свойств, необходимых для создания на их основе высокотемпературных сверхпроводников: термостабильность, металлическая проводимость в большом интервале температур, инертность во многих средах, стабильные характеристики фазового состава.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ АЗОТИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

2.1 Технические характеристики и виды материалов

Исходные образцы изготавливали из проката различных марок технической чистоты толщиной до 1мм, а в ряде экспериментов - титановый прокат толщиной 3мм. Марки и характеристики используемого металлического проката (V, Nb, Ta и Ti) приведены в таблицах 2.1 – 2.3 [52, 53, 54, 55].

Таблица 2.1 – Прокат, использованный в экспериментах

| Материал | Марка | Толщина, мм | Нормативный документ |
|-------------|--------|-------------|--------------------------|
| Ванадий (V) | ВнПл-1 | 0,1-0,9 | ТУ48-4-373-76 |
| Ниобий (Nb) | Нб-1Пл | 0,1-0,9 | ГОСТ 16099-80 |
| Тантал (Ta) | ТВЧ | 0,1-0,9 | ТУ647РК30054230-435-2000 |
| Титан (Ti) | ВТ1-0 | 0,3-3,0 | ГОСТ 19807-91 |

Таблица 2.2 – Проволока, использованная в экспериментах

| Материал | Марка | Диаметр проволоки, мм | Нормативный документ |
|-------------|--------|-----------------------|--------------------------|
| Ванадий (V) | ВнП-1 | 0,3 | ТУ48-4-374-76 |
| Ниобий (Nb) | НбПр-1 | 0,2-0,8 | ГОСТ 16099-80 |
| Тантал(Ta) | ТВЧ | 0,2 | ТУ647РК30054230-435-2000 |

Таблица 2.3 - Содержание примесей в используемом прокате
различных марок

| Марка | Содержание примесей масс.%, не более | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|--------|--------|------|--------|------|-------|
| | Fe | Al | Si | N | H | O | C |
| ВнП-1 (ТУ 48-4-374-76) | 0,15 | 0,2 | 0,2 | 0,01 | 0,001 | 0,03 | 0,03 |
| ВнПл-1 (ТУ 48-4-374-76) | 0,15 | 0,2 | 0,2 | 0,01 | 0,001 | 0,03 | 0,03 |
| НбПр-1 (ГОСТ 16099-80) | 0,005 | - | 0,005 | 0,01 | 0,001 | 0,01 | 0,01 |
| Нб-1Пл (ГОСТ 16099-80) | 0,005 | - | 0,005 | 0,01 | 0,001 | 0,01 | 0,01 |
| ТВЧ (ТУ647РК30054230- 435-2000) | 0,0015 | 0,0005 | 0,0015 | 0,01 | 0,0005 | 0,01 | 0,005 |
| ВТ1-0 (ГОСТ 19807-91) | 0,25 | - | 0,10 | 0,04 | 0,010 | 0,20 | 0,07 |

В работе использовали следующие технические газы: азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74 [56], аргон ОСЧ по ТУ2114-005-53373468-2006 (99,999%) [57].

Чистоту исходных образцов определяли на атомно-эмиссионном спектрометре тлеющего разряда GDS 850А. Содержание кислорода и азота в образце определяли методом восстановительного плавления в импульсной печи сопротивления в графитовом тигле в токе несущего газа (гелия) в никелевой ванне. Содержание кислорода определяли методом инфракрасного поглощения по количеству образовавшегося диоксида углерода.

Преформа обычно представляла собой образец из листового проката шириной 7мм. Такая форма позволяла производить съемку дифрактограмм с

экспериментальных образцов и рассчитывать возникающие в процессе азотирования внутренние напряжения по методике [58]. На рисунке 2.1 представлена схема заготовки из листового проката.

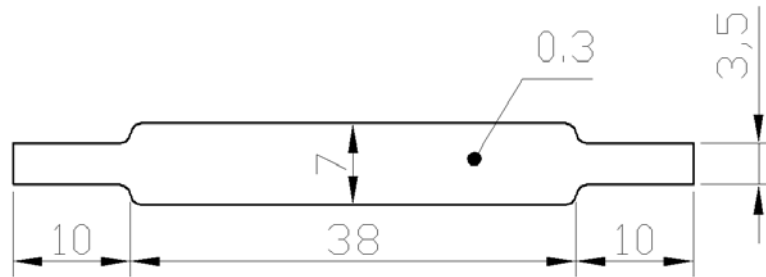


Рисунок 2.1 - Схема преформы из листового проката

Наряду с ленточными, использовали образцы из проволоки диаметром 0,5 – 1,0 мм, длиной 270 мм. Проволочные образцы изготавливали в форме спирали с внешним диаметром 10 мм. Схема преформы представлена на рисунке 2.2.

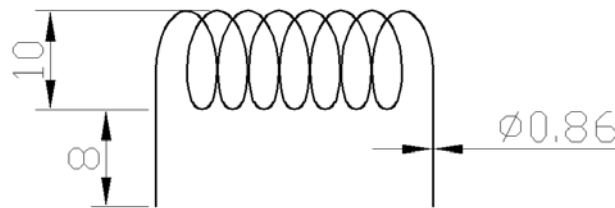


Рисунок 2.2 - Схема преформы из проволоки

Схема образца из проката титана марки ВТ1-0 толщиной 3 мм приведена на рисунке 2.3. С двух сторон заготовка имеет зажимы 1 для её крепления к тоководам («холодная» зона) и перемычку 2, серым цветом выделена зона 3 длиной 25мм, в пределах которой был наименьший градиент температуры, используемая для дальнейшего исследования.

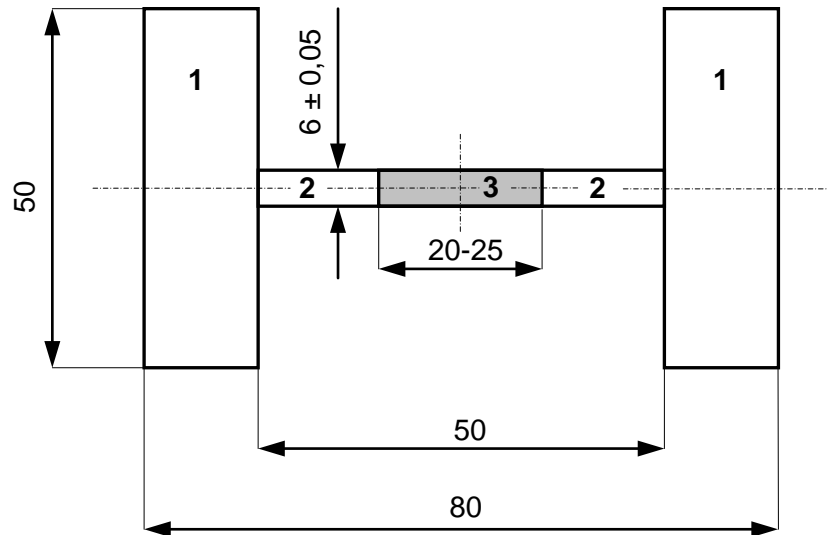


Рисунок 2.3 - Схема преформы из титана толщиной 3 мм

Экспериментальные образцы перед обработкой обезжиривались промывкой в ультразвуковой ванне марки УЗДН - А в ОСЧ ацетоне (ГОСТ 2603-79) [59], затем в этиловом спирте (ГОСТ Р51652-2000) [60] с последующей сушкой на открытом воздухе при комнатной температуре. В ряде экспериментов образцы также подвергали вакуумному отжигу при температурах $\sim 0,6 T_{пл}$ для возможности фиксации влияния внутренних напряжений на процесс азотирования металлов. Учитывая особенности нагрева (пропускание тока через образец), изготовление преформ требовало высокой точности для обеспечения равномерного нагрева и отсутствия локальных перегревов в рабочей зоне образца за счет неравномерного сечения. В качестве вспомогательных материалов для обезжиривания подготовленных преформ использовали ацетон ЧДА ГОСТ 2603-79 [61] и спирт этиловый (ректификат) ГОСТ Р51652-2000.

Нагрев экспериментальных металлических образцов осуществлялся двумя способами:

ступенчатый - в течение 2–3 с нагревали от комнатной температуры до 700°C, затем со скоростью 50 град/мин производили нагрев до температуры, определяемой постановкой эксперимента;

скачкообразный - выход на температуру эксперимента, тип нагрева определялся постановкой эксперимента или типом материала.

2.2 Установка для азотирования

2.2.1 Установка для азотирования в среде газообразного азота

Азотирования образцов проводили в установке, обеспечивающей резистивный нагрев в атмосфере азота образцов в виде лент и проволок прохождением электрического тока [9]. Применяемый нами способ нагрева образцов обеспечивал высокие скорости нагрева и охлаждения. Учитывая, что в наших экспериментах образцы выступают в качестве нагревателей, к геометрической точности изготовления предъявляются высокие требования.

Лабораторная установка для азотирования в газовых средах включает следующие компоненты:

- термостойкий стеклянный реактор;
- система подачи газа (азота);
- система нагрева и поддержания температуры;

Общая схема данной установки представлена на рисунке 2.4.

Система регулирования обеспечивала поддержание температуры образца на заданном уровне в течение всего процесса азотирования, автоматизированное поддержание режимов нагрева и охлаждения образцов, а также контроль изменения вольтамперных характеристик на образце в процессе азотирования в среде азота.

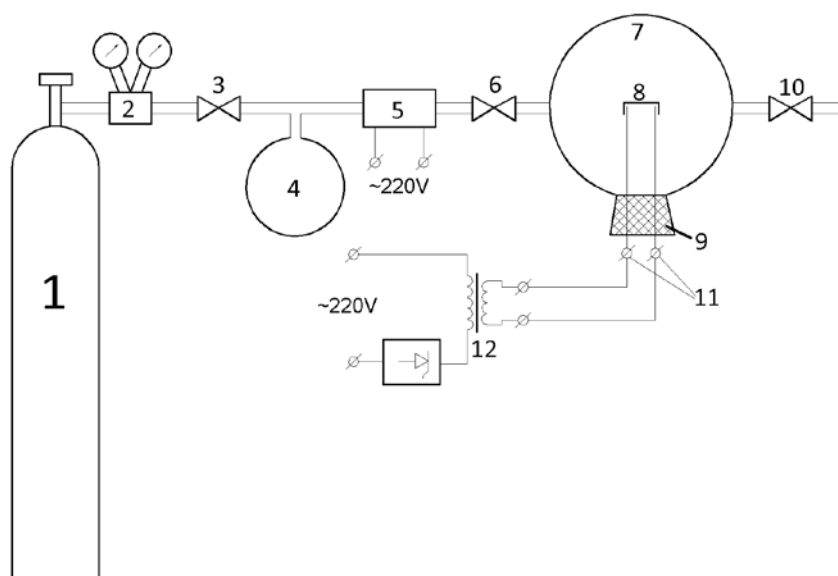


Рисунок 2.4 - Схема лабораторной установки для получения нитридов металлов

1- газовый баллон высокого давления объемом 40л.; 2- газовый редуктор; 3- газовый вентиль; 4 - буферная камера для компенсации избыточного давления газа в реакторе; 5 – печь, заполненная циркониевой стружкой (для очистки азота); 6 - вентиль впускной; 7- реактор из термостойкого стекла; 8 – образец азотируемого металла; 9 – фторопластовое уплотнение (кern №65); 10 - вентиль выпускной; 11 – токовводы; 12 силовой трансформатор с тиристорным регулятором мощности

Реактор представляет собой сферическую колбу из термостойкого стекла марки Ругех объемом 4 литра, в которую через фторопластовое уплотнение (кern №65) введены токовводы. Токовводы выполнены из медных стержней диаметром 8 мм. На концах токовводов установлены адаптированные для крепления образца резьбовые зажимы. Медные токовводы во фторопластовом уплотнении для обеспечения герметичности установлены на глухую посадку. Для компенсации разности термического расширения стекла и фторопластового уплотнения на kern №65 наносили высокотемпературный силиконовый герметик.

Азот в реактор подавали через газовую магистраль с редуктором системой регулирующих вентилях. В систему подачи газа включена буферная камера и нагревательный фильтр с циркониевой стружкой для дополнительной очистки газа от возможной примеси кислорода.

Температуру образца на заданном уровне поддерживали с помощью системы регулирования, блок-схема которой представлена на рисунке 2.5.

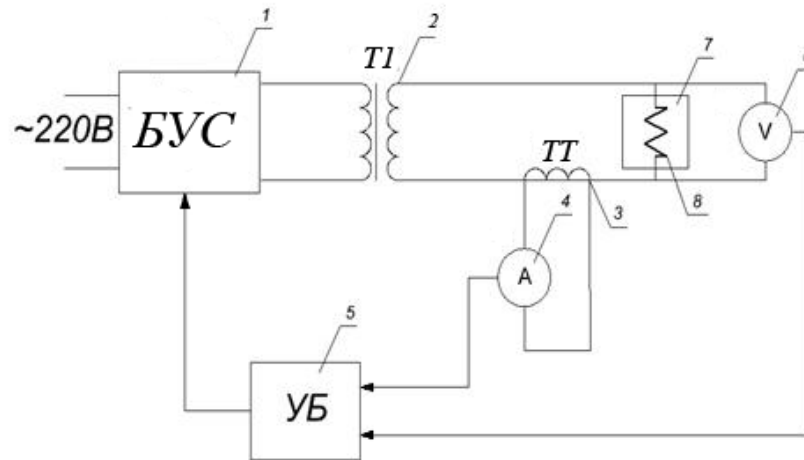


Рисунок 2.5 - Блок-схема системы нагрева преформы электрическим током

1 – усилитель блока управляющих схем; 2 – силовой трансформатор; 3 – трансформатор тока (ТТ); 4 – амперметр; 5 – ПИД-регулятор; 6 – вольтметр; 7 – реактор; 8 – преформа, подвергаемая азотированию

Напряжение от электрической сети (220 В) через электронный усилитель (1) марки У13Н (рисунок 2.6) подается на понижающий силовой трансформатор (2), к выходным клеммам которого подключаются токовводы. Электронный вольтметр (6) и электронный амперметр (4), подключаемый через трансформатор тока (3), измеряют подаваемое на преформу напряжение и силу проходящего через неё тока соответственно [62]. Эти сигналы подаются на входы электронного ПИД-регулятора Минитерм-400.00 (5), который поддерживает ее на заданном уровне, управляя работой усилителя.

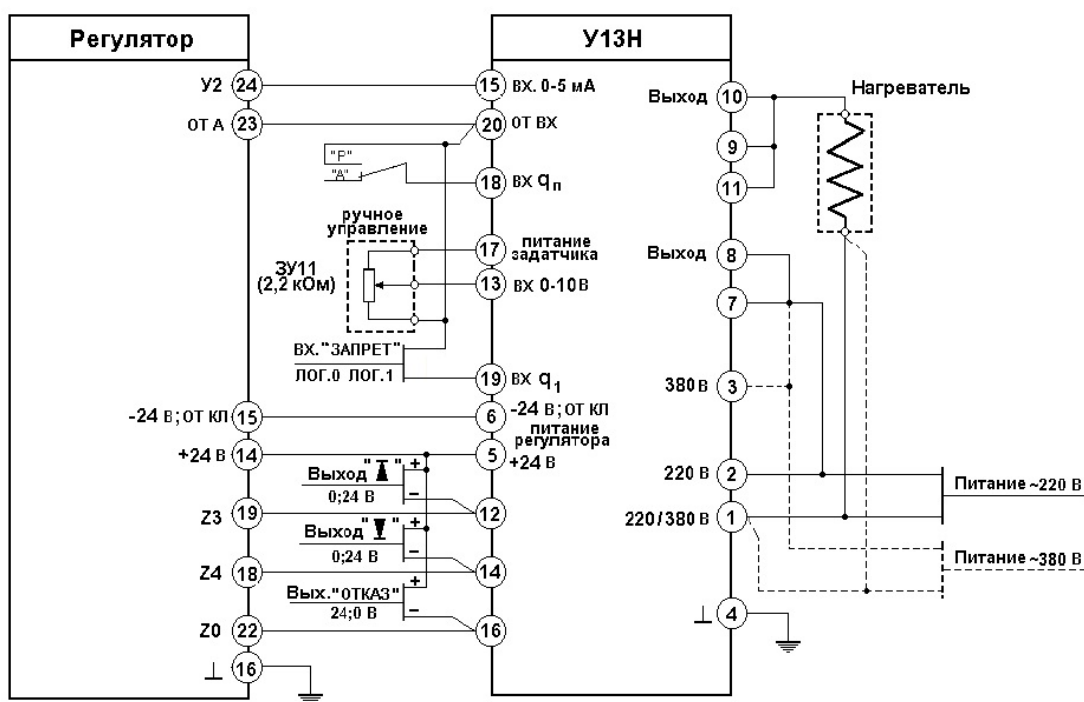


Рисунок 2.6 - Схема подключения регулятора
в комплекте с усилителем У13Н

Система регулирования обеспечивает поддержание температуры образца, контролируемое оптическим пирометром, а также позволяет измерять силу тока и напряжение на образце в реальном времени, благодаря чему в итоге можно рассчитать сопротивление преформы и по изменению этого сопротивления контролировать полноту протекания процесса азотирования. При данной схеме о завершении процесса можно судить по окончанию изменений вольтамперных характеристик и, следовательно, выходу электрического сопротивления азотированной преформы на постоянный уровень. Температуру процесса контролировали с помощью ПИД регулятора.

2.2.2 Установка для азотирования массивных образцов в газовых средах

Установка изготовлена с целью обеспечения предварительного вакуумирования реакционной камеры, отвода тепла с тоководов и компенсации теплового расширения образца.

Основой установки служит модернизированная шахтная вакуумная печь марки СШВЭ-1.2,5/25-ИЗ УХЛУ1, в которой организована система предварительной очистки и подачи инертных и рабочих газов, позволяющая работать одновременно с различными газовыми смесями (рисунок 2.7).

Модernизирована штатная силовая установка, позволяющая регулировать рабочие токи до 300А. Новая система электропитания позволила проводить азотирование образцов с площадью поперечного сечения $\sim 25\text{мм}^2$. Так как время эксперимента составляло от 15 до 2160 мин, а температура протекания реакции изменялась от 700°C до 2500°C , были разработаны и установлены водоохлаждаемые токовводы, позволяющие закреплять экспериментальные образцы различных геометрических форм и размеров с компенсатором линейного расширения образца при нагреве. Крышка и корпус печи водоохлаждаемые, в крышке печи имеется технологическое отверстие, адаптированное под установку объектива пирометра. Так же предусмотрено измерение рабочей температуры образца до 2000°C помещенной на него термопарой.

Для предварительного вакуумирования рабочей камеры установлен вакуумный паластинчато-роторный насос марки 2НВР-5ДМ УХЛ42, включенный в магистраль через вакуумный вентиль системы подачи/удаления газов. 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.

Система управления нагревательными элементами позволяет работать в ручном и в автоматическом режиме регулирования температуры. Автоматическое регулирование температуры осуществляли по ПИД-закону. В качестве измерителя температуры поверхности образца использовали инфракрасный пирометр, и вольфрам/рениевую термопару марки ТВР-А1. 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 секунда, что позволяет непрерывно отслеживать параметры тока на образце.

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 производили 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) силовой трансформатор, обеспечивающий на вторичной обмотке большие токи и малые напряжения;
- 3) водоохлаждаемые тоководы печи, позволяющие 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 термopара.

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 инертных средах, но также и в окислительной атмосфере, что было невозможно проводить в печи СШВЭ. В данной работе эксперименты проводили в атмосфере азота.

Разработанная система управления позволяет работать в ручном и в автоматическом режиме регулирования температуры. Автоматическое регулирование температуры осуществляли по ПИД-закону. В качестве измерителя температуры поверхности образца использовали инфракрасный пирометр “НТ 6000 LumaSenseTechnologies” с передачей сигнала по

оптоволоконному каналу связи, или вольфрам-рениеевую термопару. 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 секунда, что позволяет непрерывно отслеживать параметры тока на образце.

Схема регулирования реализована посредством ПИД регулятора ТРМ 210-Щ1.УИ фирмы “Овен” [63]. В процессе работы ТРМ 210 производит опрос входных датчиков, вычисляя по полученным данным текущие значения измеряемых величин, отображает их на цифровом индикаторе и выдает соответствующие сигналы на выходные устройства.

Крепление образца в зоне реакции осуществляется с помощью титановых держателей, которые являются продолжением тоководов. Откачку реактора осуществляли с помощью форвакуумного насоса, смена рабочей атмосферы производилась посредством вентилей (6-10).

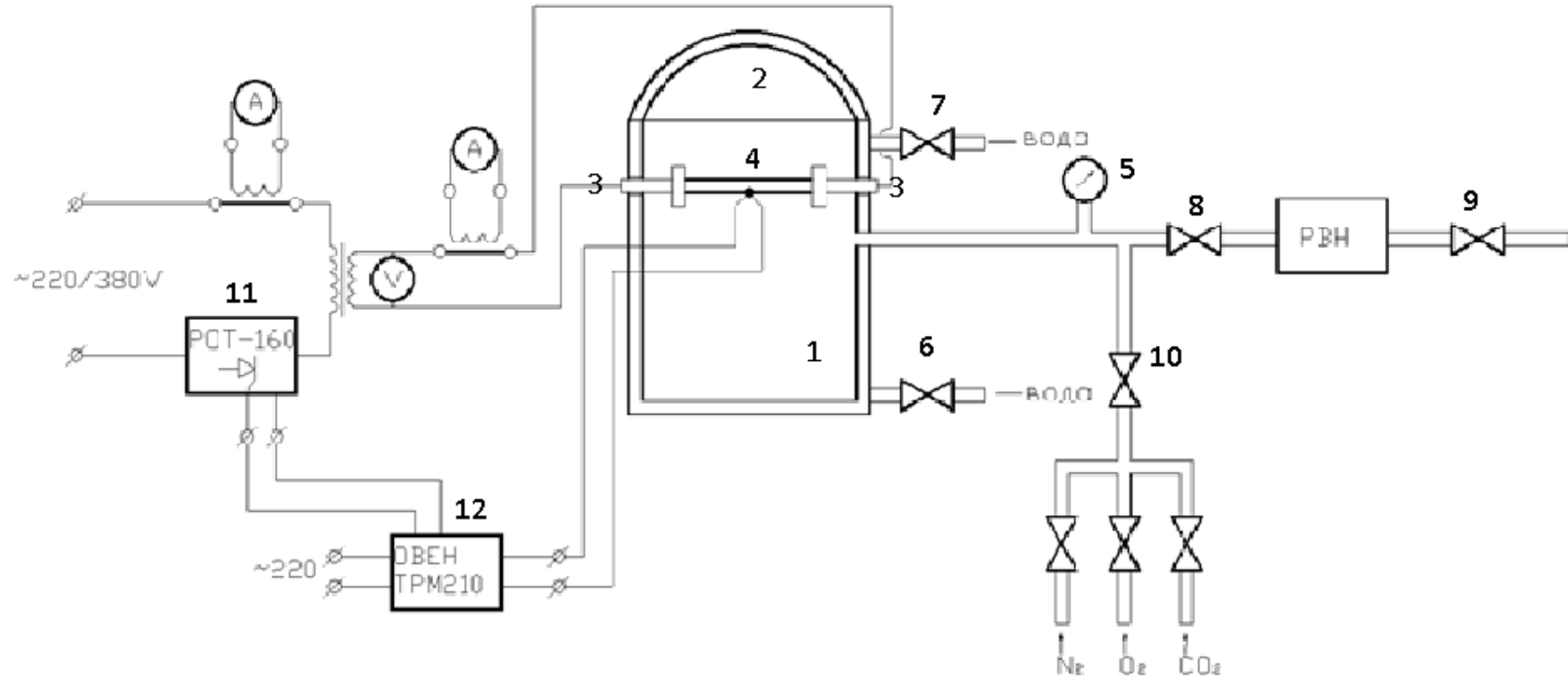


Рисунок 2.7 - Схема установки для проведения окислительного конструирования
 1 – реактор; 2 – крышка; 3 - медные водоохлаждаемые токовводы; 4 – образец; 5– манометр;
 6,7,8,9,10 – ventили; 11, 12 - система управления

2.3 Методы исследования

2.3.1 Исследование фазового состава

Исследования проводили методом рентгеновской дифрактометрии в расходящемся пучке при фокусировке по Зеemannу - Болину на вертикальном рентгеновском дифрактометре SHIMADZUXRD 6000 при комнатной температуре в монохроматизированном медном излучении (длина волны $\lambda_{\text{K}\alpha\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}\alpha 1} + \lambda_{\text{K}\alpha 2})/3 = 1.54178 \text{ \AA}$). Кристаллические фазы идентифицировали по базе данных ASTM ISDD PDF-2 2004г [64].

Расчет межплоскостных расстояний по дифрактограмме проводили по уравнению Вульфа – Брегга [65]; $d/n = \lambda / (2 \sin \theta)$, где d/n -межплоскостное расстояние [Å], $\lambda = 1,54178 \text{ [Å]}$ - длина волны $\text{CuK}_{\alpha\text{cp}}$, θ – угол дифракции [°].

Используя рассчитанные межплоскостные расстояния по квадратичным формулам вычисляли параметр элементарной ячейки (ПЭЯ).

Для расчета ПЭЯ материалов кубической сингонии выбирали максимально удаленный рефлекс (по 2θ), отвечающий следующему условию: h много больше k и l много больше l [66, 67].

Оценку размера области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова-Шерера в приближении сферической модели:

$L = 0,9\lambda / \beta \cos \theta$, где L – размер частиц [Å], θ – угол дифракции [°], $\lambda = 1,54178 \text{ [Å]}$ - длина волны $\text{CuK}_{\alpha\text{cp}}$, β – полуширина рефлекса [рад].

Для расчета выбирали наиболее интенсивные неперекрывающиеся рефлексы в диапазонах малых углов.

Количественный анализ фазового состава проводили из сопоставления измеренных по дифрактограммам и рассчитанных теоретически интенсивностей. Интенсивность дифракционных максимумов является функцией ряда факторов, и ее можно рассчитать теоретически по кинематической теории [68, 69]:

$$I_{hkl}^{\alpha} = C \cdot V_{\alpha} \cdot P_{hkl} \cdot N_{hkl} \cdot K_{\theta} \cdot |F^2| / V_{\text{яч}}^2 \quad (2.1)$$

где:

V_α –объемная доля α -фазы,

P_{hkl} – полюсная плотность плоскости hkl ,

N_{hkl} – фактор повторяемости плоскостей семейства hkl ,

K_θ –угловой множитель,

$|F^2|$ -структурный множитель,

$V_{\text{яч}}^2$ –объем элементарной ячейки,

C –постоянная, для данных условий съемки, величина.

Полюсная плотность $-P_{hkl}$ рефлекса $\{hkl\}$ показывает, во сколько раз больше (меньше) (больше: $P>1$, меньше: $P<1$) зерен с ориентировкой плоскости hkl параллельно плоскости текстурированного образца по отношению к бестекстурному эталону. Поправка на ее значение необходима при анализе компактных объектов (не порошков), которые как правило текстурированы.

Фактор повторяемости N_{hkl} – учитывает число возможных повторений плоскостей данного семейства в элементарной ячейке.

Угловой множитель K_θ – учитывает поляризацию при рассеянии рентгеновских лучей и геометрию съемки:

$$K_\theta = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (2.2)$$

Структурный множитель $|F|^2$ – учитывает интенсивность рассеяния каждым атомом в элементарной ячейке и их взаимное расположение:

$$|F|^2 \cong f^2 \quad (2.3)$$

где: f – атомный множитель – учитывает расположение электронов, рассеивающих лучи, в объеме атома, является функцией $\sin\theta/\lambda$.

Обозначим:

$$I_{hkl}^{\text{теор}} = N_{hkl} \cdot K_\theta \cdot |F^2| / V_{\text{яч}}^2 \quad (2.4)$$

Для бестекстурного образца $P_{hkl}=1$ следовательно:

$$V_\alpha \sim I_{hkl}^{\text{эксп}} / I_{hkl}^{\text{теор}} \quad (2.5)$$

Обозначим:

$$K_\alpha = I_{hkl}^{\text{эксп}} / I_{hkl}^{\text{теор}} \quad (2.6)$$

Очевидно что:

$$V_{\alpha} / V_{\beta} = K_{\alpha} / K_{\beta} \quad (2.7)$$

Отсюда для двухфазного (α и β) сплава:

$$V_{\alpha} = \frac{K_{\alpha}}{K_{\alpha} + K_{\beta}}, \quad (2.8)$$

а для многофазного сплава:

$$V_{\alpha} = \frac{K_{\alpha}}{\sum_i K_i}. \quad (2.9)$$

Для текстурированного образца K_{α} необходимо усреднять по разным рефлексом:

$$K_{\alpha} = \frac{\sum I_{\text{эксн}}^{\alpha} / I_{\text{теор}}^{\alpha}}{n}. \quad (2.10)$$

Для измерения остаточных напряжений, использовали оригинальную рентгеновскую методику [70], 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. При измерении остаточных напряжений методом $\langle\langle \sin^2 \psi \rangle\rangle$ величина деформации решетки рассчитывается из следующего соотношения

$$\varepsilon_{\psi} = \left(\frac{1+\nu}{E}\right)_{hkl} \sigma_{\text{ост.}} \sin^2 \psi + 2\left(\frac{\nu}{E}\right)_{hkl} \sigma_{\text{ост.}} \quad (2.11)$$

где: ν – коэффициент Пуассона; E – модуль Юнга; ψ – угол между нормалью к поверхности образца и нормалью к плоскости отражения (вектором дифракции);

В работе [58, 71] было показано, что для оценки остаточных напряжений можно анализировать параметры решетки зерен, в которых разные плоскости отражения параллельны плоскости образца, т.е. при $\psi = 0$. В этом случае соотношение (1) сводится к следующему:

$$\varepsilon_{\psi=0} = \frac{\Delta a_{\sigma}}{a_0} = 2 \left(\frac{\nu}{E} \right)_{hkl} \sigma_{\text{ост.}} \quad (2.12)$$

где: $\Delta a_{hkl} = (a_{\sigma} - a_0)_{hkl}$ - разница параметров решетки, рассчитанных для рефлекса hkl , при наличии остаточных напряжений (a_{σ}) и при их отсутствии (a_0)

Таким образом, величина деформации решетки для любой системы кристаллографических плоскостей определяется величиной остаточных напряжений и анизотропией упругих модулей. Для кубической решетки величина $(\nu/E)_{hkl}$ определяется из соотношения:

$$(\nu/E)_{hkl} = S_{11} + J\Gamma \quad (2.13)$$

где: $J = S_{11} - S_{12} - 0,5S_{44}$ параметр анизотропии

$\Gamma = (h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$ - ориентационный фактор.

Подставив (2) и (3) и введя обозначение $S_{11} + J\Gamma = K_{hkl}$, получим:

$$\Delta a_{\sigma} = 2a_0 \sigma_{\text{ост.}} K_{hkl} \quad (2.14)$$

Совместное решение уравнения 2.14 для любой пары рефлексов ($h_1 k_1 l_1$) и ($h_2 k_2 l_2$), имеющих различные значения K_{hkl} , позволяет найти величину остаточных напряжений:

$$\sigma_{\text{ост.}} = \frac{a_{h_1 k_1 l_1} - a_{h_2 k_2 l_2}}{2(a_{h_2 k_2 l_2} K_{h_1 k_1 l_1} - a_{h_1 k_1 l_1} K_{h_2 k_2 l_2})} \quad (2.15)$$

2.3.2 Исследование морфологии поверхности

Зёрненную микроструктуру и морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе CarlZeiss NVISION 40, оснащённом энергодисперсионным спектрометром INCAEnergy 300 OxfordInstruments и JEOLJSM 6380 LAc энергодисперсионным спектрометром JEOL EX-54175JMH.

Формирование изображения происходит в режиме вторичных электронов, разрешающая способность прибора 3,2 [нм] (при 20-30 кВ), максимально возможное увеличение 30000, ускоряющее напряжение $1\div 30$ [кВ]. Возможности спектрометра позволяют проводить качественный и количественный анализ химических элементов, начиная с Ве. Для уменьшения электрического заряда, образующегося на образце при его сканировании пучком электронов с высокой энергией, на поверхность нитрида наносили токопроводящее покрытие. Метод нанесения - катодное распыление; материал покрытия – медь, золото; на установке SC 7640 Polaron.

2.3.3 Исследование элементного состава

Элементный анализ выполняли на плазменном эмиссионном спектрометре OptimaPerkinElmer и лазерном масс-спектрометре EMAL-2 PerkinElmer. Ошибка измерений зависела от концентрации определяемых элементов [72].

2.3.4 Определение микротвердости

Микротвердость определяли на микротвердомере LeicaVMHT с использованием стандартной пирамиды Виккерса при нагрузке 3Н. Скорость нагружения составляла $5\cdot 10^{-6}$ м/с, время выдержки под нагрузкой – 15 с. Микротвёрдость рассчитывали по формуле:

$$M = P \cdot \sin(68^\circ) / D^2, \quad (2.16)$$

где P – нагрузка на индентер, D – диагональ отпечатка [73].

2.3.5 Измерение нанотвердости

Механические свойства азотированных в среде азота металлов исследовали методом измерительного наноиндентирования (Nano Hardness Tester фирмы CSM Instruments) свободной поверхности и поверхности скола. Максимальная величина нагрузки на индентор (алмазная пирамида Берковича) при индентировании составляла 10,0 мН. Для всех измерений использовали линейный режим нагружения и разгрузки индентора; время нагружения составляло 45 с, выдержки при максимальной нагрузке 1 с, разгрузки 30 с. В каждой области производили не менее 5 измерений. Величины твердости (Н) и модуля Юнга (Е) определяли по методу Оливера и Фара [73, 74].

2.3.6 Определение гидростатической плотности образцов после азотирования в среде азота

Интегральную оценку пористости образующегося нитрида металла проводили методом измерения гидростатической плотности [75,76]. Методика заключается во взвешивании исследуемого образца в газовой среде (на воздухе) $m_{\text{воз.}}$, а затем в жидкости $m_{\text{ж.}}$ (дистиллированная вода или керосин) с известной плотностью, используя поправку на температуру жидкости $\rho_{\text{ж.}}^t$. По формуле:

$$\rho = \frac{m_{\text{воз.}}}{m_{\text{воз.}} - m_{\text{вод.}}} \cdot \rho_{\text{ж.}}^t. \text{ Измерения проводились на приборе Ohaus AR-2140.}$$

2.3.7 Измерение удельного сопротивления

Измерения электропроводящих свойств образца проводили на резистивной вставке универсальной измерительной системы «Liquid Helium Free High Field Measurement System (“Cryogenic LTD”, London, UK)». Амперметр и вольтметр (фирмы Keithley) являлись составными частями измерительной установки.

Измерения выполнялись четырехзондовым методом [77] в автоматическом режиме (температурный интервал 4.5°–320° К). Образцы имели форму параллелепипеда (с размерами 4x8мм), кроме нитрида ниобия (проволоки) диаметром 0,8 мм, длиной 10 мм. Для измерения электрического сопротивления через образец пропускался электрический ток от стабилизированного источника тока (С.И.Т.), который фиксировался амперметром (А) (рисунок 2.8). В исследуемом интервале температур омическими контактами являлись нанесенные контакты из сплава индия (нанесенные ультразвуковым паяльником). Величину удельного электрического сопротивления вычисляли по формуле:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot \frac{S}{L} \quad (2.17)$$

где U – падение напряжения в образце;

I – сила тока в образце;

$S=a \cdot b$ – площадь поперечного сечения образца со сторонами a и b ;

L – длина участка образца, на котором измерялось падение напряжения.

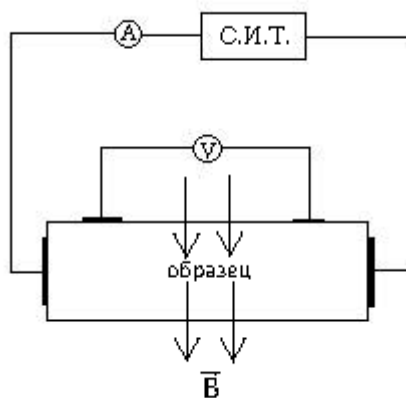


Рисунок 2.8 - Схема измерения электропроводящих свойств образца
С.И.Т.— стабилизированный источник тока; *А* — амперметр; *V*— вольтметр;
B - индукция магнитного поля

2.3.8 Измерение электрического сопротивления в процессе азотирования металлов (исследование кинетики процесса азотирования)

В процессе азотирования металлических преформ в газовой среде были получены различные по фазовому составу нитриды металлов, имеющие электропроводность, отличающуюся от электропроводности исходного металла. Изменение электропроводности во времени отражала степень конверсии образца в процессе реакции, за которым следили в автоматическом режиме по изменению электросопротивления. Для измерения вольтамперных характеристик процесса был выбран современный измеритель ПИД – регулятор марки «Овен», модель - ТРМ210-Щ1.УИ. Использование этого прибора для автоматического управления позволило добиться необходимой точности экспериментов. ПИД- регулятор формировал управляющий сигнал, являющийся суммой трёх слагаемых, первое из которых пропорционально разности входного сигнала и сигнала обратной связи (сигнал рассогласования), второе — интеграл сигнала рассогласования, третье — производная сигнала рассогласования. Такая система управления позволила нам не только автоматизировать процесс, но и производить автоматический сбор информации о протекании процесса азотирования, такой как:

- измерение температуры;

- измерение силы тока и напряжения в данный момент времени с выводом данных на компьютер.

Система также позволяла в случае необходимости производить ручное управление выходной мощностью ПИД- регулятора.

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Структурные превращения в процессе азотирования образцов титана

Были проведены исследования по изучению фазового состава исходного материала и экспериментально полученных образцов нитрида титана.

На рисунке 3.1.а представлена рентгеновская дифрактограмма исходного образца, изготовленного согласно схеме на рисунке 2.3. Из соотношения интенсивностей отражений (таблица 3.1) следует, что для фольги характерна явно выраженная текстура $\langle 0001 \rangle$. Дифрактограммы, представленные на рисунках 3.1б и 3.1в, 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 3.1б) с параметром кристаллической решетки $a=4,238\pm 0,001$ Å. 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 3.1в) и незначительно увеличивается параметр кристаллической решетки ($a = 4,242\pm 0,001$ Å). На рисунке 3.2. приведено фото поперечного шлифа образца после азотирования при $T = 2100$ °С 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, судя по контрасту, двухфазная (3) в области (3), включая ряды частиц фазы TiN в твердом растворе азота в α -Ti, что соответствует, согласно диаграмме состояния (рисунок 1.7), 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 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.

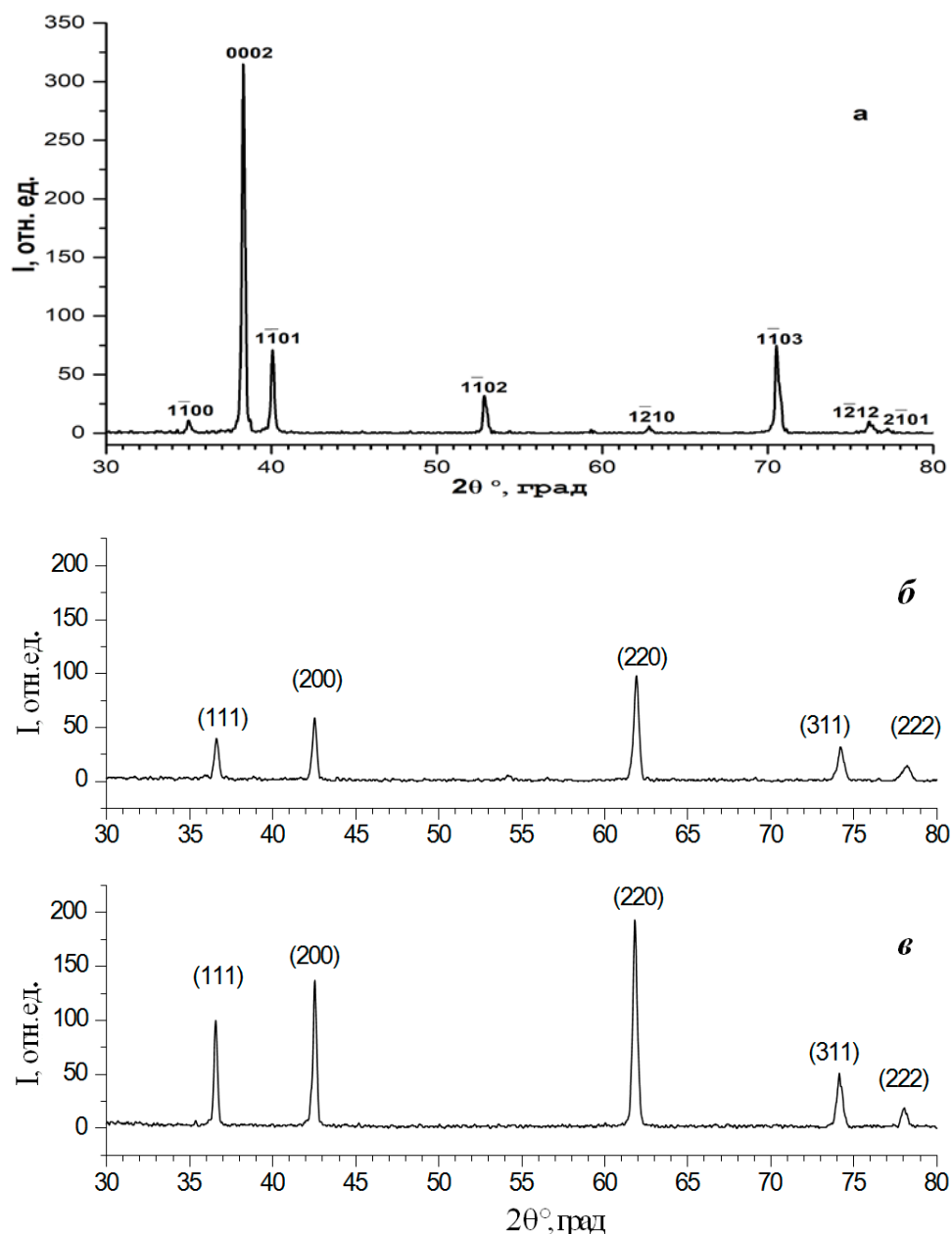


Рисунок 3.1 - Дифрактограммы

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

в - образец, азотированный в течение 30 мин

Приповерхностный слой нерекристаллизованной фольги имеет дефектную структуру, характеризуется относительно развитой морфологией (рисунок 3.2) с мелким зерном. Ожидаемое для отношения параметров $\frac{a/\sqrt{2}}{a_{\alpha-Ti}} \sim 1$ на межфазной границе ZrN/ α -Ti ориентационное соотношение $[110]TiN \parallel (0001)[2110]$, или $(0001)[1210]$, или $[1120] \alpha-Ti$.

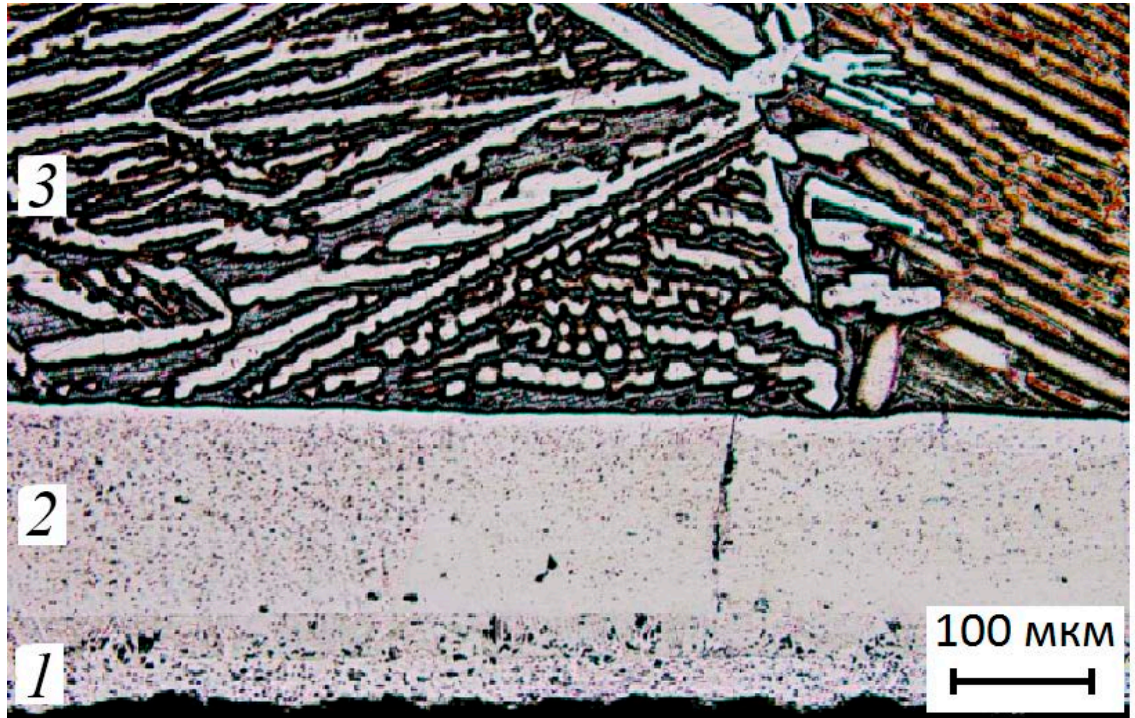


Рисунок 3.2 - Микроструктура поперечного сечения образца после азотирования при 2100 °С в течение 30 мин

Был проведен рентгенофлуорисцентный анализ образца. РЭМ изображение поверхности поперечного шлифа образца ТО в течение 30 мин представлено на рисунке 3.3. Результаты измерения, процентного содержания азота и титана в исследуемых точках занесены в таблицу 3.1. 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 [78, 79].

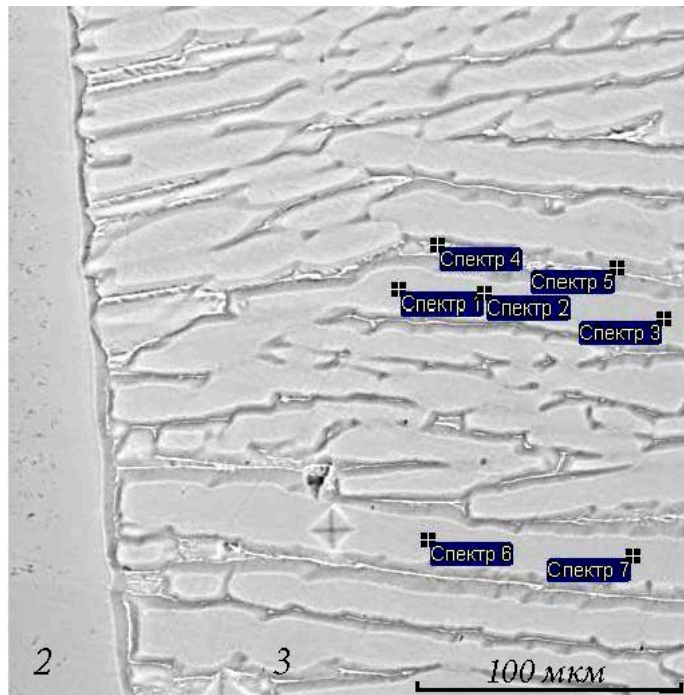


Рисунок 3.3 - РЭМ изображение поверхности поперечного шлифа образца, азотированного в течение 30 минут

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

Области, обозначенные на рисунке 3.3, соответствуют таковым на рисунке 3.2.

Таблица 3.1 - 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 |

Для определения субструктуры получаемых образцов нитрида титана было выполнено ПЭМ исследование высокой контрастности. При выполнении критерия “параллельность плотных направлений” различным несоответствием

кристаллических решеток в этих направлениях около 0,03 (зависит от состава твердого раствора) должна реализоваться трехориентационная эндотаксия в соответствии ориентационным соотношениям (рисунок 3.4)

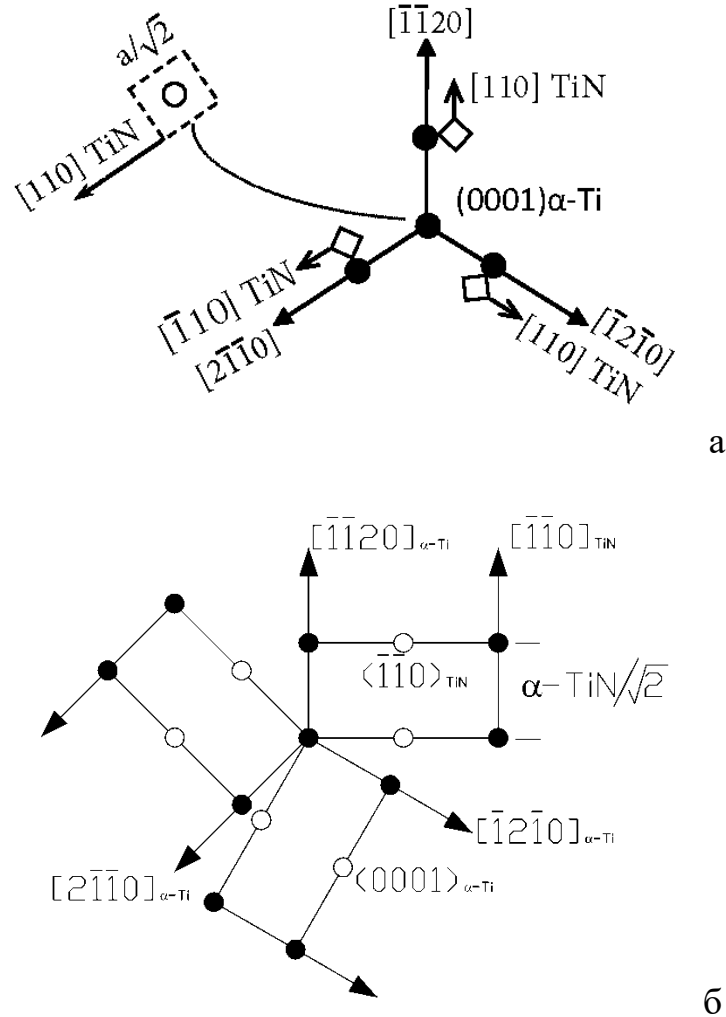


Рисунок 3.4 – Ориентационное соотношение

Это должно приводить к появлению на дифрактограмме соответствующих текстурных максимумов интенсивности, с учетом исходной текстуры $\langle 0001 \rangle$. Приведенные на рисунке 3.1 дифрактограммы (б и в) подтверждают это предположение: относительно высокая интенсивность отражения $[220]$ свидетельствует в пользу ориентационного соотношения (рисунок 3.4). Нагревание выше температуры рекристаллизации ($> \frac{1}{3} T_{sl}$ титана) должно приводить к существенному увеличению размера зерен α -твердого раствора,

совершенствованию внутрзеренной субструктуры и соответственно к уменьшению плотности мест зарождения новой фазы, т.е. TiN. Поэтому на рисунке 3.2 микроструктура слоя (2) нитрида существенно отличается от микроструктуры слоя (1). Судя по картине дифракции участка (рисунок 3.5 г), характеризуемого ПЭМ- изображением (рисунок 3.5 в), текстура сохраняется.

На рисунке 3.5 приведены РЭМ изображения поверхности поперечного скола (а) и поверхности поперечно ионного среза (б) образца в зоне (2) TiN, и ПЭМ – изображение в электронограмме поперечного сечения образца. Плоскость среза в проекции изображения (001). Амплитудный контраст, наиболее сильный в пределах изгибных контуров экстинкции, выявляет области малоугловой разориентации размером до 20 нм, свидетельствующий о наличии плоскости дислокаций. Методом ПЭМ высокого разрешения [80] исследована структура в пределах кристаллитов нитрида титана.

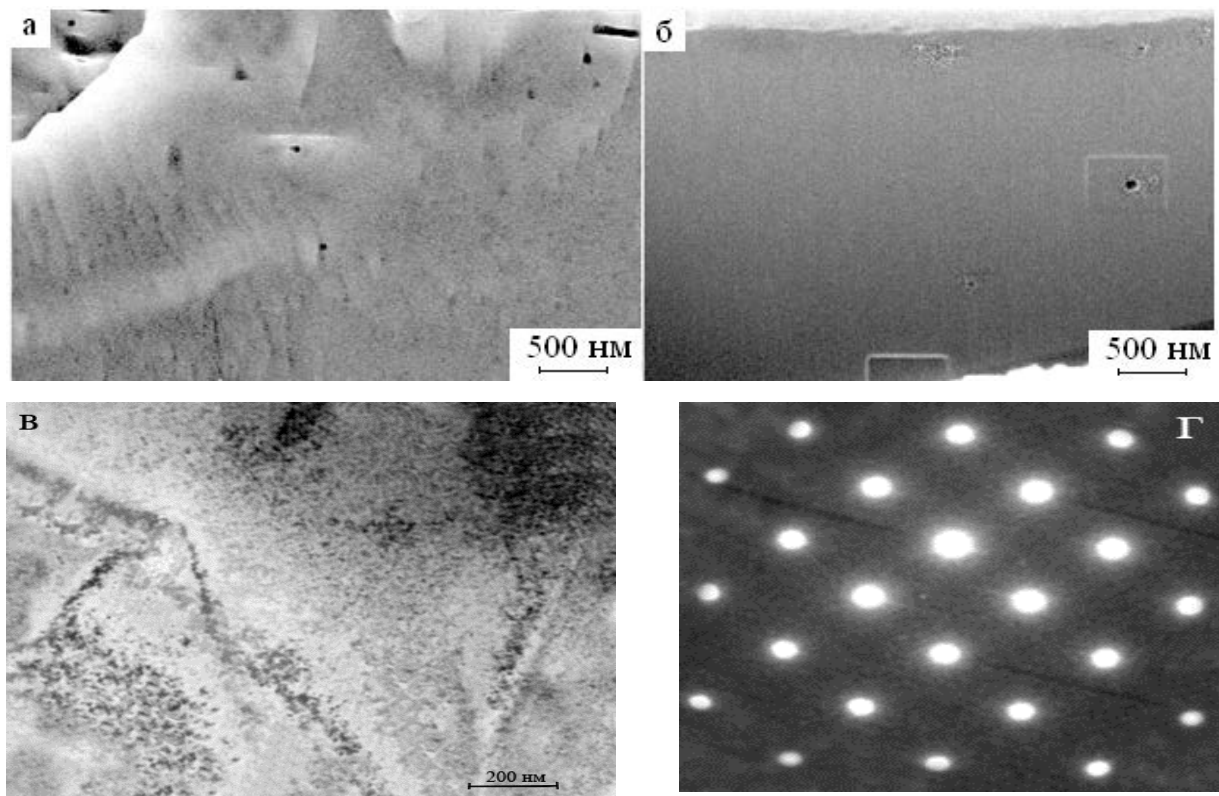


Рисунок 3.5 - РЭМ изображения поверхности

а - поперчного скола; б- поперчного ионного среза слоя образца в зоне (2) TiN;

в - ПЭМ изображени; г - электронограмма поперчного сечения TiN

На рисунке 3.6 приведено ПЭМ изображение поперечного сечения по плоскости (001) образца с текстурой $\langle 110 \rangle$ TiN. При большем увеличении выделены области содержащие дислокации (выделены темными линиями). На левом участке контраст сформирован в условиях трех действующих отражений: $\bar{g}_{200}, \bar{g}_{020}, \bar{g}_{220}$. Дислокация выявляется только в отражении \bar{g}_{200} . Из $\bar{g}_{200} \cdot \mathbf{b} \neq 0$ и $\bar{g}_{200} \cdot \mathbf{b} = 0$, следует $\mathbf{b} = \frac{1}{2} [1\bar{1}0]$. Дислокация в правой области обратного знака.

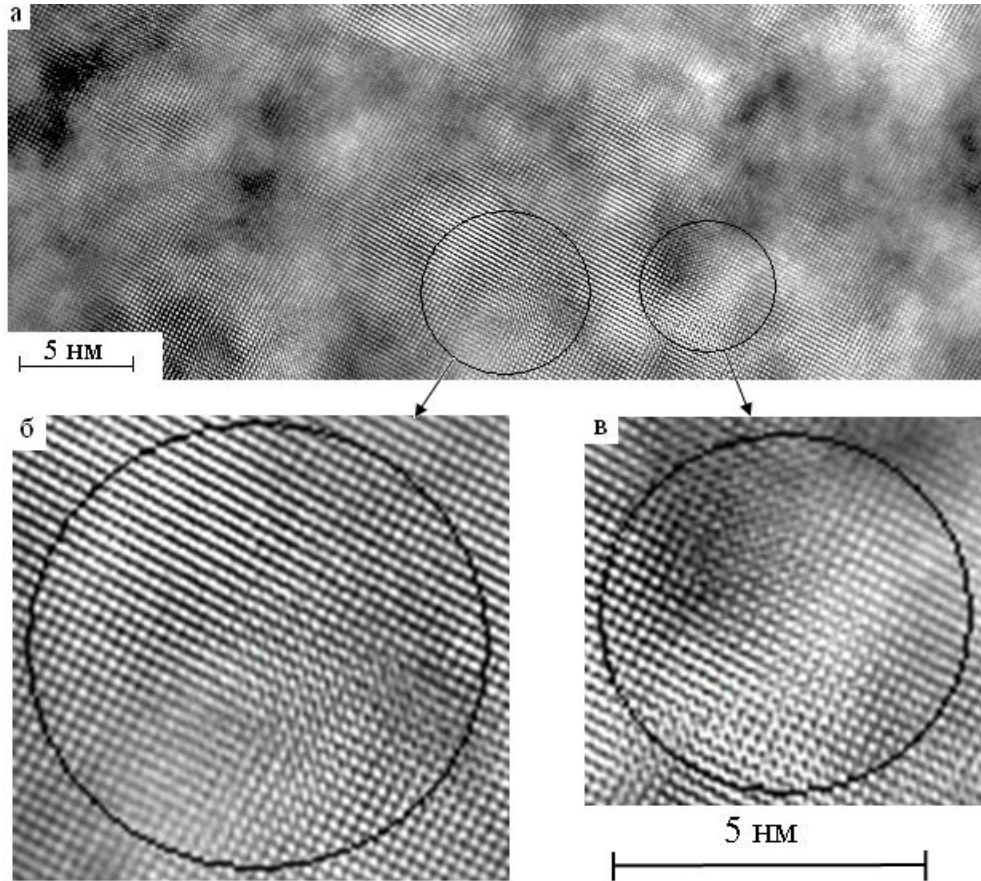


Рисунок 3.6 - ПЭМ изображение высокого разрешения поперечного сечения слоя TiN по плоскости [001]

С учетом масштаба изображения плотность дислокаций можно оценить величиной порядка 10^{12} см^{-2} . Природа высокой плотности дислокаций по видимому, связана с высокой плотностью центров зарождения фазы нитрида.

3.2 Структурные превращения в процессе азотирования образцов ванадия

Были проведены исследования по изучению фазового состава исходного материала и экспериментально полученных образцов нитрида ванадия. Исходную структуру образца характеризует дифрактограмма, представленная на рисунке 3.7.

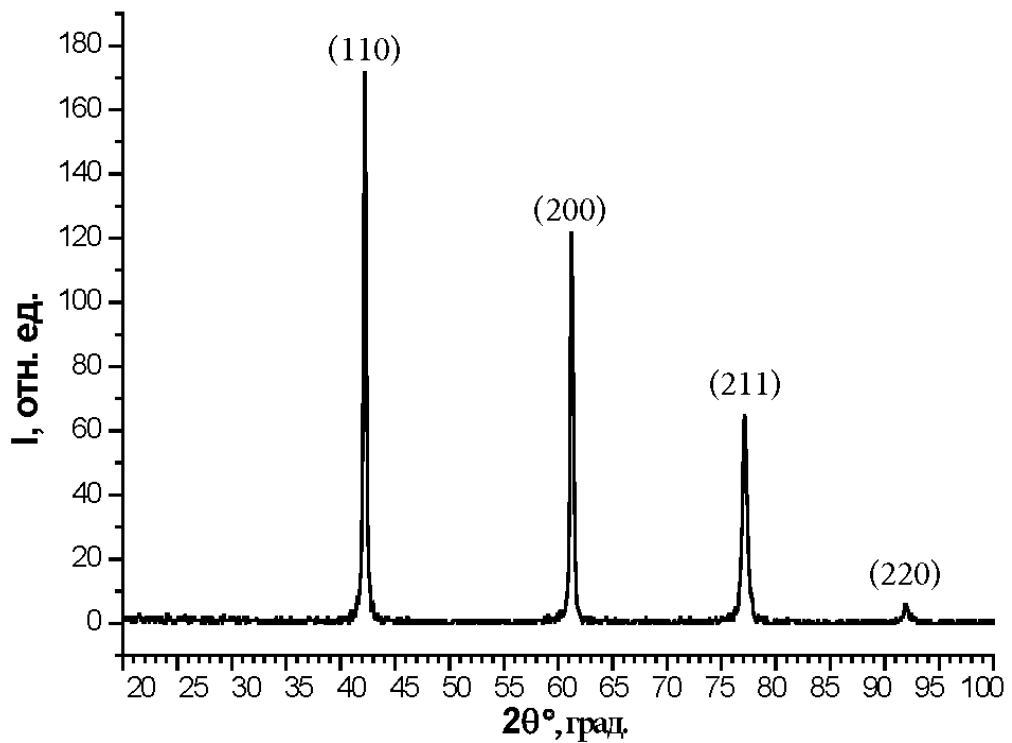


Рисунок 3.7 - Дифрактограмма исходного образца ванадия

В интервале температур 750 – 800 °С, скорость реакции насыщения преформы азотом минимальна. Анализ графика показывает изменение электросопротивления образца во время азотирования (рисунок 3.8): незначительное снижение сопротивления преформы с выходом на значение, не изменяющееся до окончания эксперимента. Экспериментальные образцы,

полученные в 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, как возрастает микротвердость полученного материала.

В области температур ~1450 - 1550 °С наблюдается увеличение скорости насыщения азотом. На рисунке 3.9 приведен график изменения электросопротивления образца в процессе азотирования при 1500 °С. Полученные компактные образцы имеют характерный для нитрида ванадия цвет (различные оттенки бронзового) [3, 5]. По результатам РФА материал соответствует стехиометрическому составу нитрида ванадия [81]. Параметры микротвердости сохраняются на уровне характеристик материала, полученного при температурах 750 – 1350 °С. Твердость материала сопоставима со значениями твердости нитридов ванадия, полученных классическими методами [82, 83]. Учитывая необходимость подбора наиболее быстрого и технологичного режима получения нитрида ванадия, компактные нитриды, полученные при температуре ~1500 °С, представляют наибольший практический интерес, поэтому основные исследования физических свойств проводили именно для них.

На рисунке 3.10 представлены РЭМ изображения полученного в ходе эксперимента нитрида ванадия: боковой поверхности образца (а) и поверхности скола торца образца (б, в, г). Из анализа полученных изображений можно сделать вывод: экспериментальный образец характеризуется однородной структурой, материал плотный, поры и пустоты не наблюдаются, границы зерен не различимы. При большем увеличении, отраженном на рисунке 3.10(г), прослеживается слоистая структура материала без видимых пор.

Повышение температуры эксперимента до ~ 1700 °С приводило к короблению получаемых образцов нитридов ванадия, и возникновению локальных перегревов в области градиента температур (область токовводов).

Данные явления приводили к разрушению преформы прямо в токовводах, поэтому проведение азотирования выше 1700 °С признано нетехнологичным.

На рисунке 3.11 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.

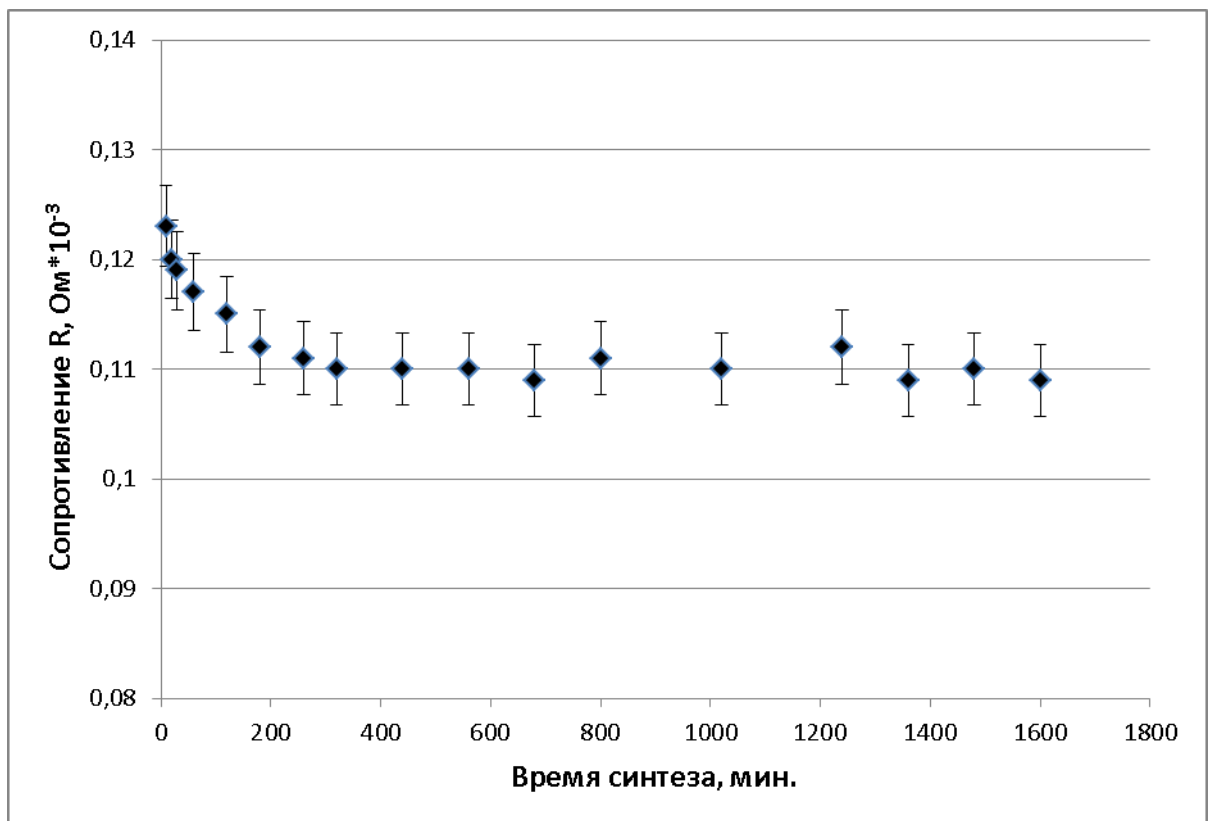


Рисунок 3.8 - Экспериментальная зависимость изменения электросопротивления преформы от времени азотирования ванадия при температуре 800 °С

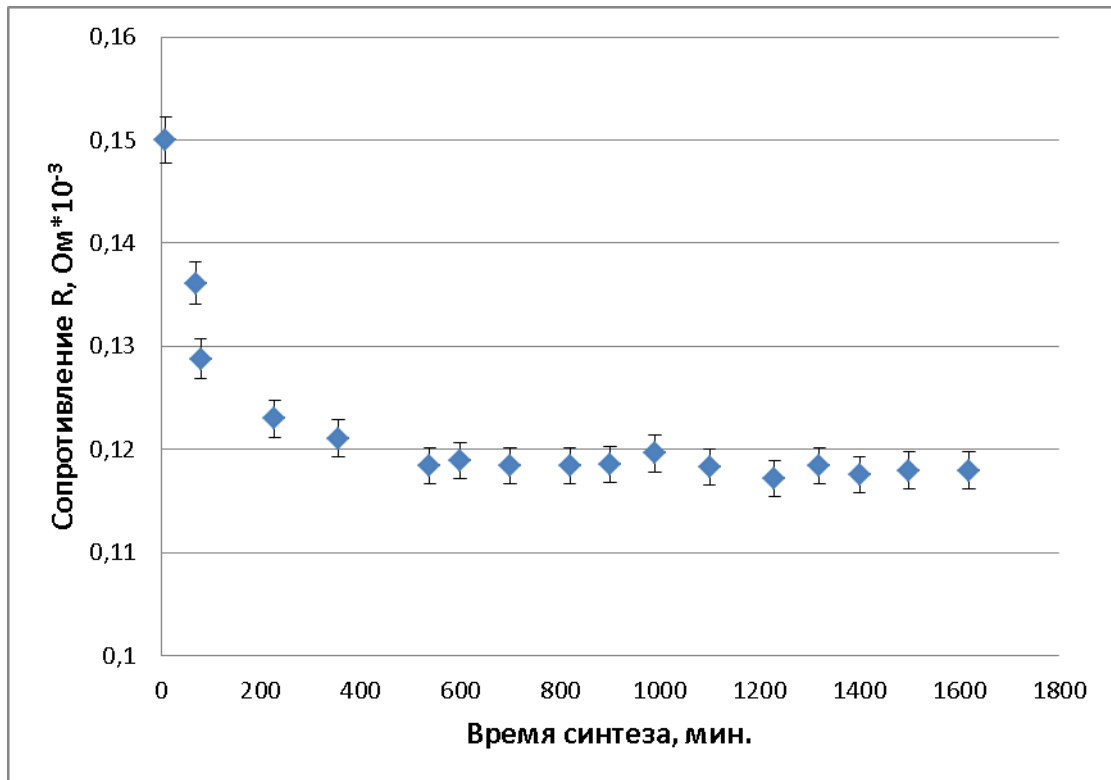


Рисунок 3.9 - Экспериментальная зависимость изменения электросопротивления преформы от времени азотирования ванадия при температуре 1500 °C

По результатам анализа полученных данных можно сделать предположение, 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.

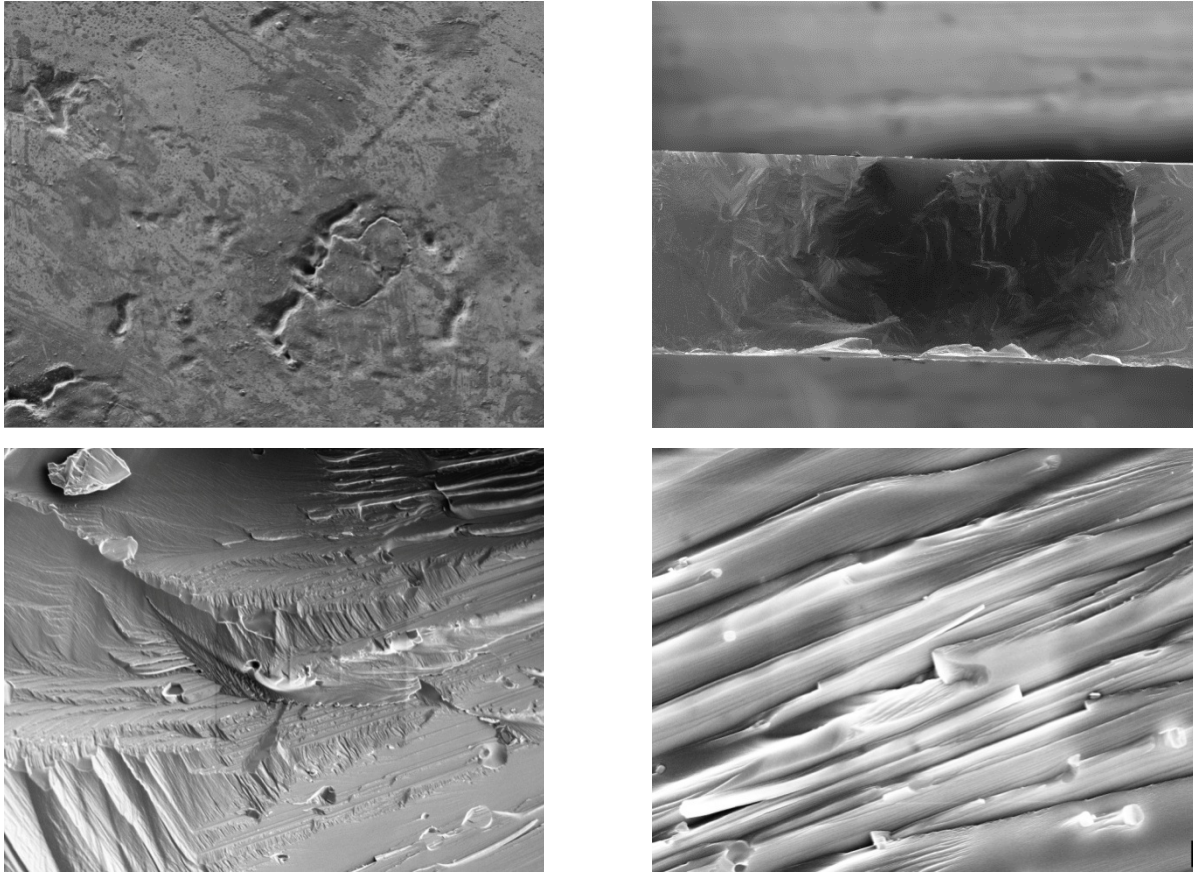


Рисунок 3.10 - РЭМ изображения образца нитрида ванадия, полученного азотированием металлического ванадия при 1500°С

а – боковая поверхность; б, в, г – поверхность скола при различных увеличениях

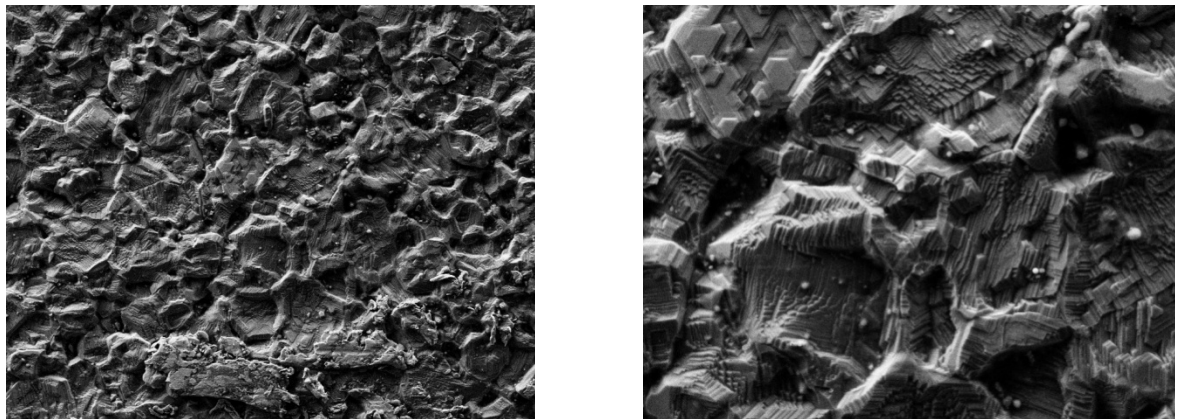


Рисунок 3.11 - РЭМ изображения образца нитрида ванадия, полученного азотированием металлического ванадия при 1700 °С

3.2.1 Исследование остаточных напряжений, возникающих в образцах ванадия в процессе его азотирования

По результатам РФА в основной фазе стехиометрического нитрида ванадия замечена разница в местоположении дифракционных максимумов, снятых с поверхности компактных образцов нитридов и их порошков, полученных истиранием фрагментов компактного материала. Учитывая особенности получения нитридов металлов, такое явление вызвано возникающими в процессе азотирования остаточными напряжениями. Были измерены показатели остаточных напряжений, влияющих на смещение его ведущих дифракционных максимумов (рисунок 3.12). В таблице 3.2 приведены кристаллографические параметры полученного материала. Показатели остаточных напряжений измеряли для образцов, полученных в экспериментах при температуре 1500 °С.

Таблица 3.2 - Кристаллографические параметры полученного и справочного материала [3, 84].

| Фаза | | | Тип решетки | ПЭЯ изм. [Å] | | ПЭЯ справ*. [Å] | | Структура |
|-------------------|------------|----------------|----------------|-----------------|---|-----------------------|---|----------------|
| Название | Стех. ф-ла | № карточки* | | а | с | а | с | |
| Нитрид ванадия | VN | 65-5288 | ГЦК | 4,1 35 | - | 4,1 26 | - | Fm-3m (225) |

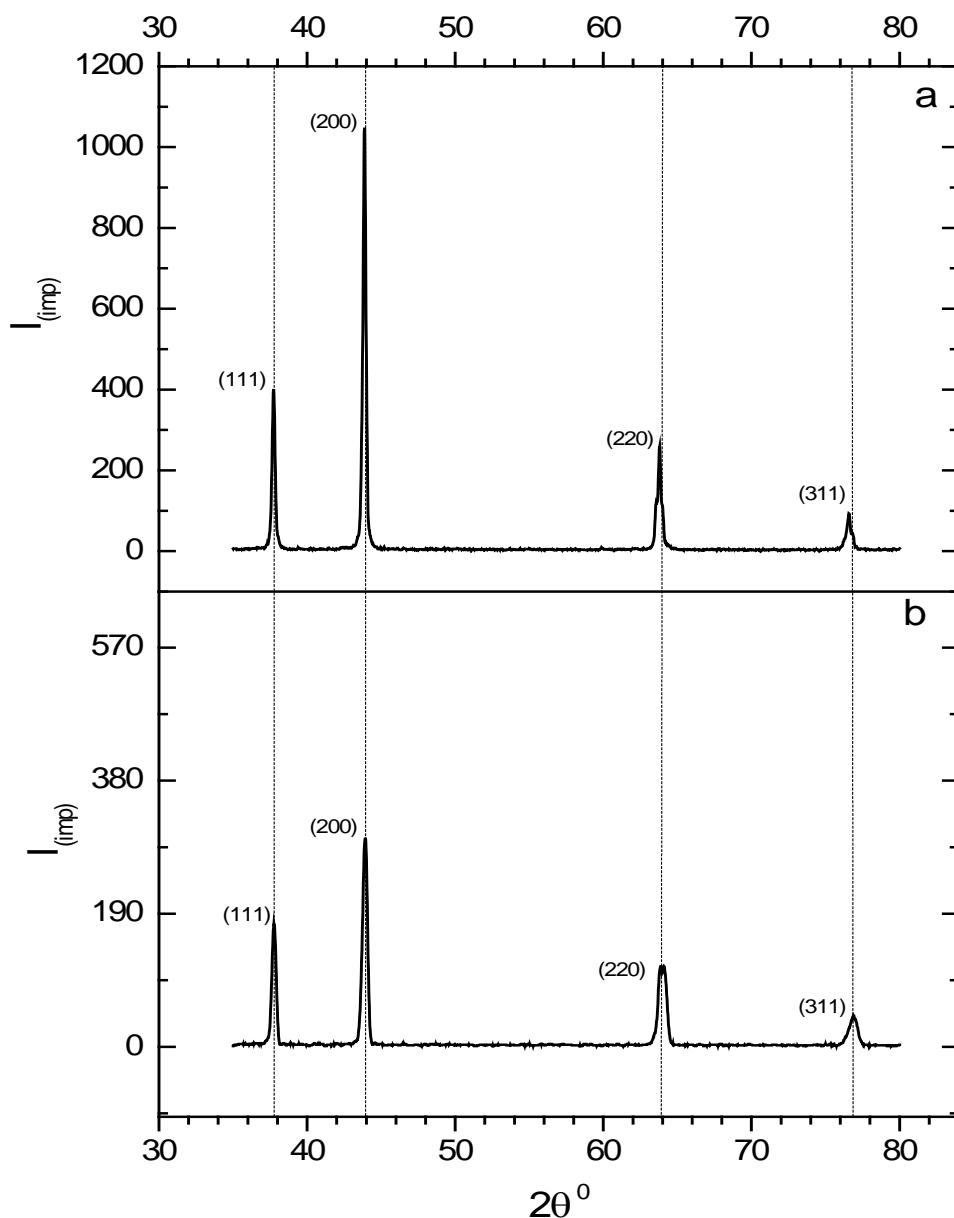


Рисунок 3.12 - Дифрактограмма экспериментально полученного нитрида ванадия (VN)

a – порошок; b - пластина

Оценку значений напряжений, возникающих в образцах компактного нитрида ванадия, проводили согласно оригинальной рентгеновской методике [70], с использованием литературных данных по значениям модуля Юнга и коэффициента Пуассона для нитрида ванадия [85, 86], 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 [87, 88]. Алгебраически складываясь с рабочими напряжениями, остаточные напряжения могут усиливать их или ослаблять [89, 90]. 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 [41, 91], что может также сказываться на периоде решетки. На рисунке 1.2 графически отражено изменение периода решетки от содержания азота. Рассчитанные из дифрактограмм параметры решетки для порошка нитрида ванадия хорошо согласуются с литературными данными ($a = 4,123-4,126 \text{ \AA}$) [11].

Структуру получаемого материала исследовали растровой электронной микроскопией сколов образцов. На изображениях РЭМ (рисунок 3.13) 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 [92]. В геометрическом центре образца имеется область ориентированных параллельно поверхности пор, образование которых, вероятно, связано с особенностями получения материала. При больших увеличениях (рисунок 3.13 - в, г) внутри кристаллитных образований присутствует незначительное количество пор, связанное, возможно, с наличием химических примесей в исходном металле.

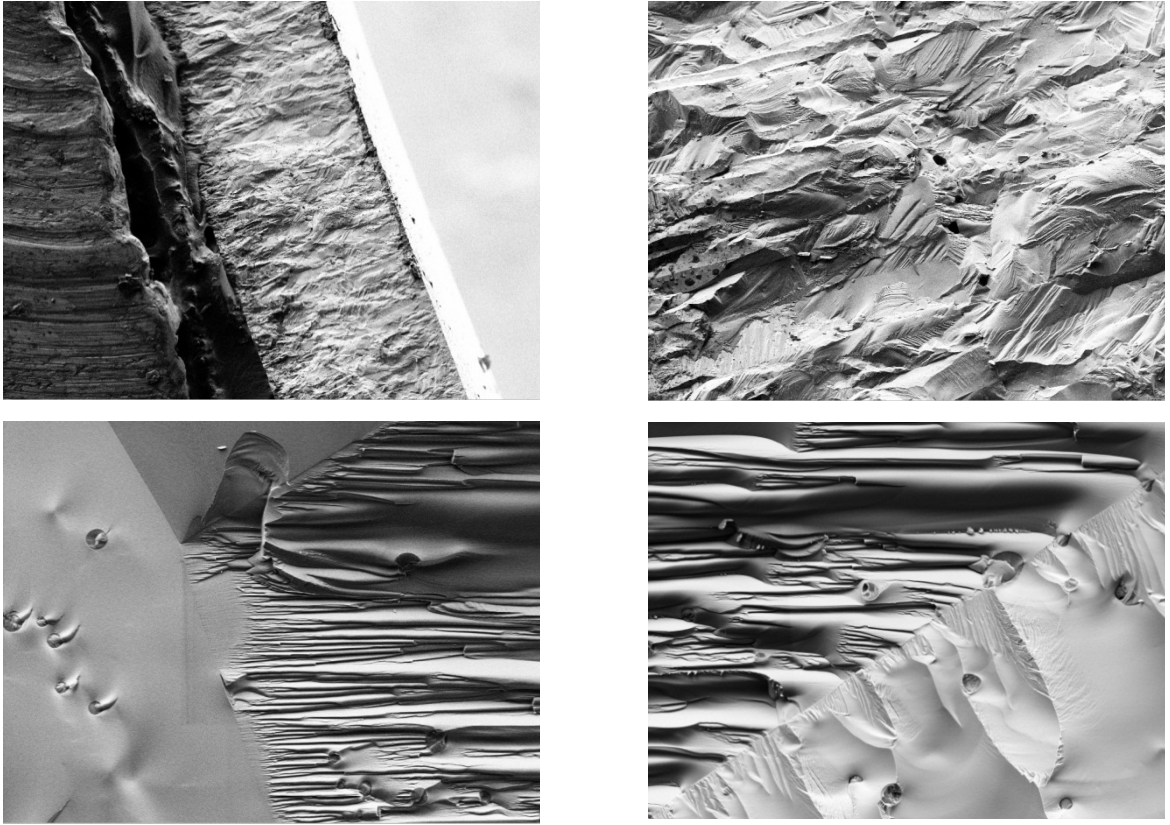


Рисунок 3.13 - РЭМ изображения поверхности сколов нитрида ванадия при различных увеличениях

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

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 3.3). Измерение микротвердости полученных образцов нитрида ванадия проводили на приборе Microhardnesstester DURAMINI. Расхождение в значениях плотности может быть связано с наличием определенного количества закрытых пор, образующихся в материале в связи с особенностями его получения.

Таблица 3.3 - Физические характеристики нитрида ванадия

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

3.3 Структурные превращения в процессе азотирования образцов ниобия

Были проведены исследования по изучению фазового состава исходного материала и экспериментально полученных образцов нитрида ниобия. На рисунке 3.14 представлена дифрактограмма исходного образца (проволоки диаметром 0,8 мм). Исходный образец имеет поликристаллическую структуру с произвольной ориентацией зерен, о чем свидетельствует соотношение интенсивностей отражений. В таблице 3.4 приведены параметры элементарной ячейки - экспериментально измеренной и литературные данные [93].

Таблица 3.4 – Параметры элементарной ячейки

| Фаза | | | Тип решетки | ПЭЯ изм. [Å] | | ПЭЯ справ*. [Å] | | Структура |
|----------|------------|----------------|-------------|--------------|---|-----------------|---|----------------|
| Название | Стех. ф-ла | № карточки [*] | | а | с | а | с | |
| Ниобий | Nb | 34-0370 | ОЦК | 3,302 | - | 3,303 | - | Im-3m (229) |

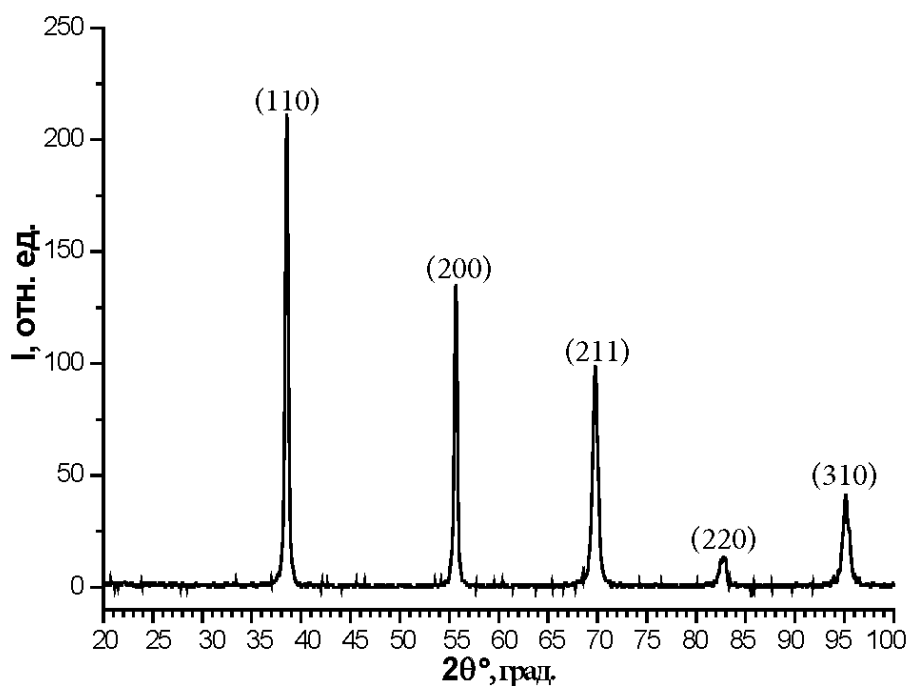


Рисунок 3.14 - Дифрактограмма исходного образца ниобия

В результате азотирования образцов ниобия при температуре 700 °С в течение 240 мин на дифрактограмме не выявлены отражения химических соединений, что не противоречит предсказанию согласно диаграмме состояния в этой области температур [11]. 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.

График зависимости изменения электросопротивления преформы от времени азотирования, приведенный на рисунке 3.15, показывает его монотонный рост, что характеризует кинетику насыщения металла азотом без образования химических соединений.

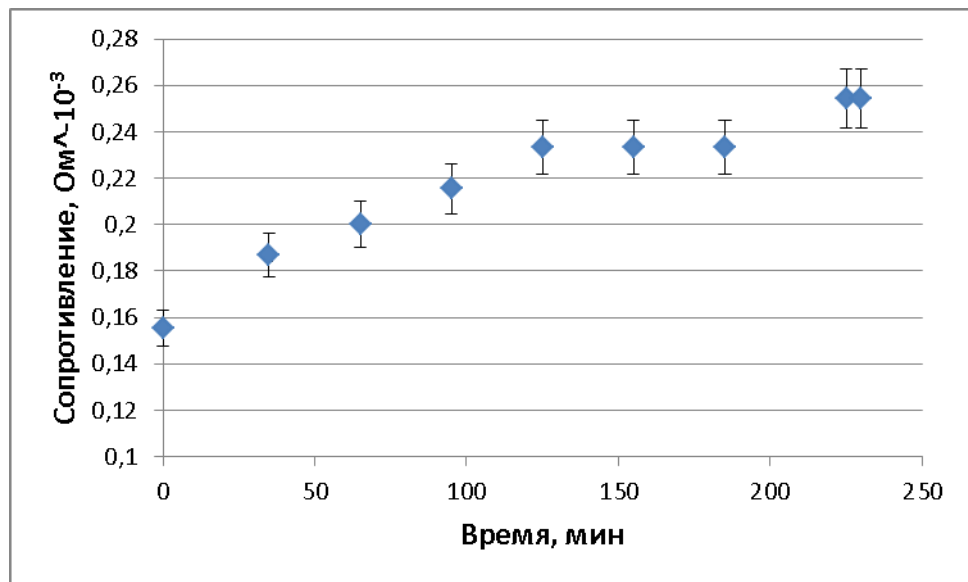


Рисунок 3.15 - Экспериментальная зависимость изменения электросопротивления преформы от времени азотирования ниобия при температуре 700 °С

Азотирование в интервале температур от 1300 до 1900 °С и времени выдержки свыше 20 мин для всех образцов приводило к незначительному увеличению их диаметра на 2–4% с сохранением исходной геометрии и рельефа поверхности (следы протяжки от фильеры). Прирост диаметра происходит в следствие образования компактных покрытий из нитридов ниобия различного состава.

На рисунке 3.16 представлен график изменения электросопротивления в процессе азотирования при 1300 °С в течение 180 мин. Диаграмма состояния при этой температуре предсказывает образование β – Nb₂N [94]. 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 $S = \pi(r_{MeN}^2 - r_{Me}^2)$, тем самым компенсируя общее сопротивление образца. Следует так же 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”.

Нагрев при температуре 1600 °С в течение 180 мин. не приводил к сквозному азотированию образца. На рисунке 3.17 представлены РЭМ изображения поперечного скола после азотирования в течение 60 мин - (а) и 120 мин - (б). Азотирование в течение 60 мин приводила 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 3.17 (в) практически неразличима.

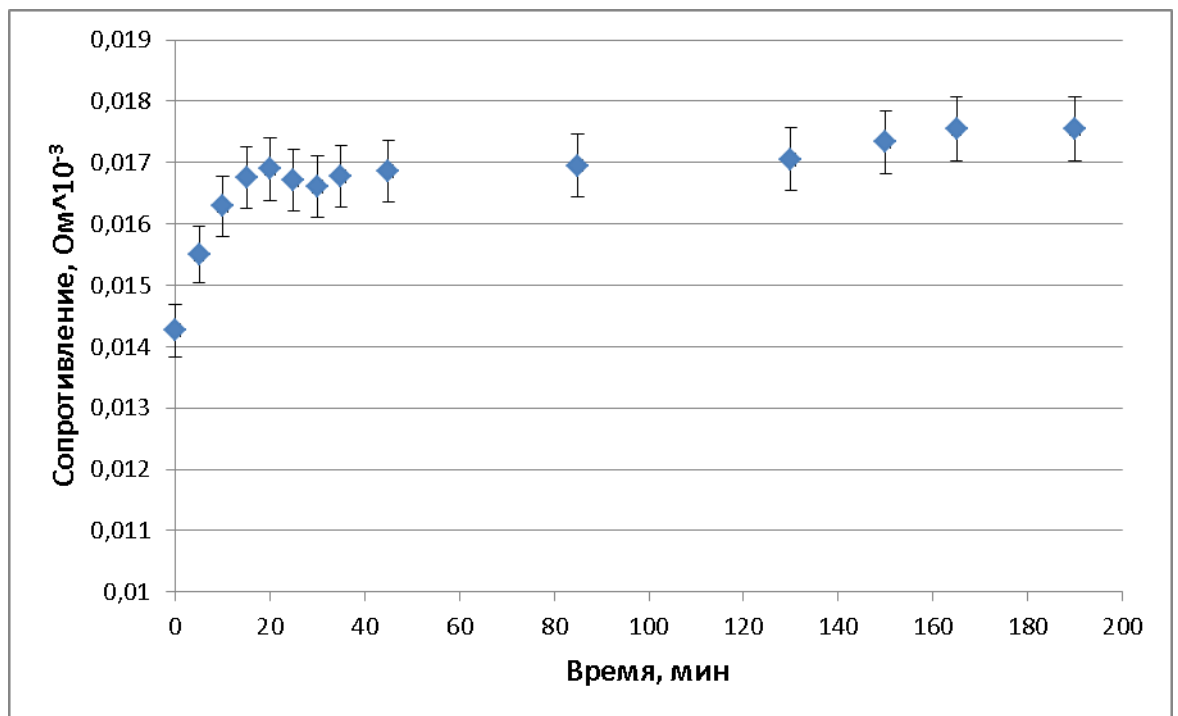


Рисунок 3.16 Экспериментальная зависимость изменения электросопротивления преформы от времени азотирования ниобия при температуре 1300 °С

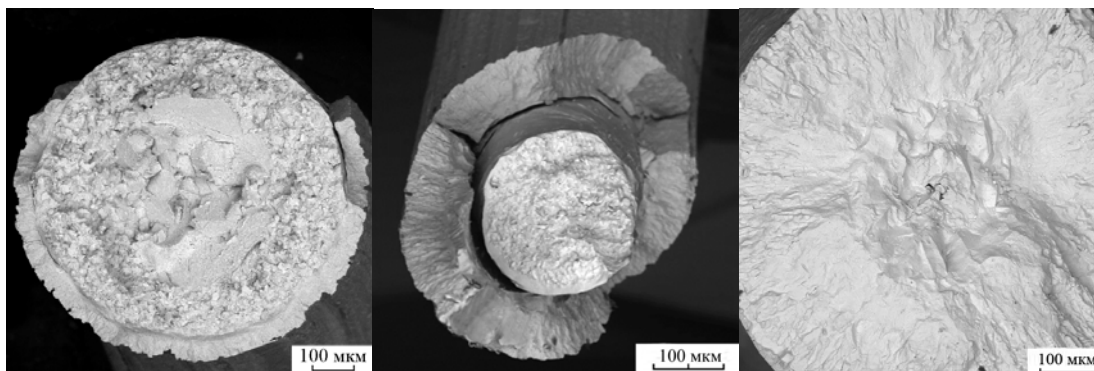


Рисунок 3.17 - РЭМ изображение поверхности скола экспериментальных образцов ниобия полученных при различных режимах обработки (температура/время)

а — 1600 °С, 60 мин; б — 1600 °С, 120 мин; в — 1800 °С, 120 мин

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 3.18 а), который легко отслаивается при расколе. Металлическая матрица насыщена азотом до состояния твердого раствора азота в ниобии с включениями фазы Nb_2N (рисунок 3.18 б).

В таблице 3.5 приведены параметры кристаллической решетки полученного композитного материала. В таблице 3.6 приведено содержание фаз в образцах в массовых и объемных процентах.

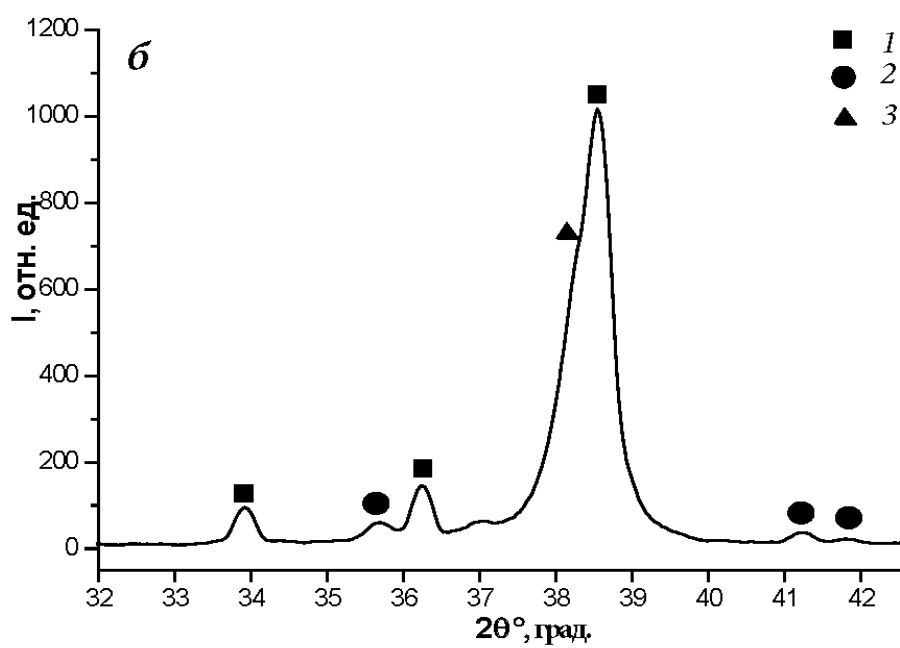
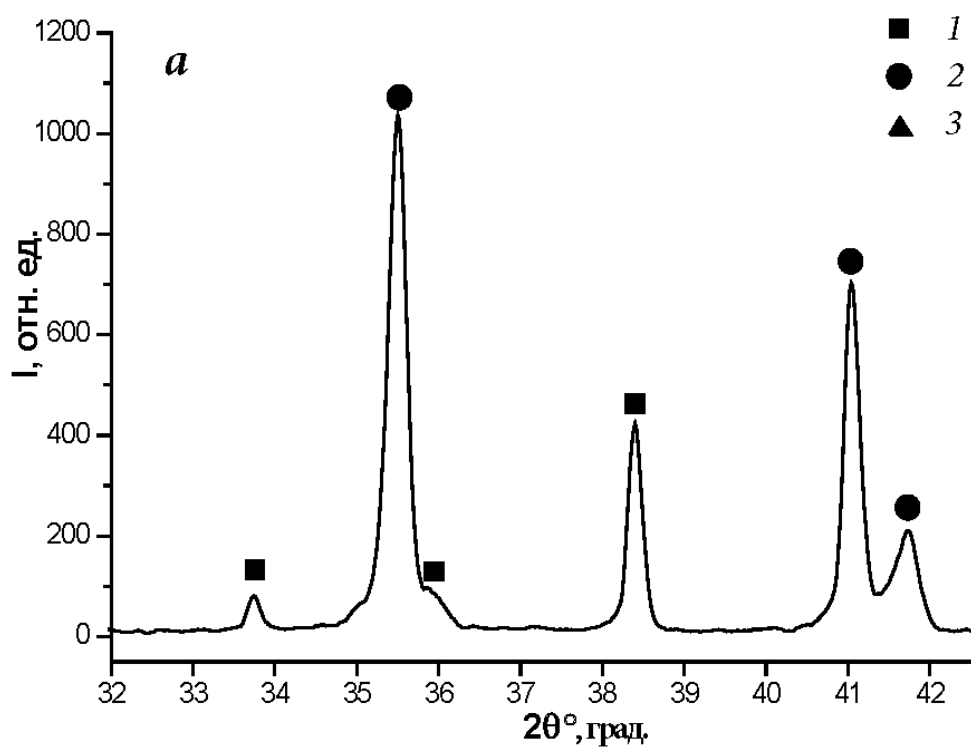


Рисунок 3.18 - Дифрактограммы образцов

а - внешний нитридный слой; *б* - центральная область (твёрдый раствор)

1 - Nb_2N ; 2 - Nb_4N_3 ; 3 - Nb

Таблица 3.5 - Параметры кристаллической решетки
(а) - нитридного слоя; (б) – центральной области на основе
твердого раствора

| а | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------|---------------------|-------|-----------------|
| Фаза | | | Тип решетки | ПЭЯ изм. [Å] | | ПЭЯ справ* . [Å] | | Структура |
| Название | Стех. ф-ла | № карточки* | | | | | | |
| Нитрид ниобия | Nb ₂ N | 75-0952 | Гекс. | 3,063 | 5,006 | 3,050 | 4,960 | P-6 (174) |
| Нитрид ниобия | Nb ₄ N ₃ | 20-0803 | Тетрагон | 4,397 | 8,658 | 4,382 | 8,632 | I4/mmm (139) |

| б | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-------|---------------------|-------|-----------------|
| Фаза | | | Тип решетки | ПЭЯ изм. [Å] | | ПЭЯ справ* . [Å] | | Структура |
| Название | Стех. ф-ла | № карточки* | | | | | | |
| Нитрид ниобия | Nb ₂ N | 75-0952 | Гекс. | 3,053 | 4,956 | 3,050 | 4,960 | P-6 (174) |
| Нитрид ниобия | Nb ₄ N ₃ | 20-0803 | Тетрагон | 4,379 | 8,641 | 4,382 | 8,632 | I4/mmm (139) |

Таблица 3.6 - Содержание фаз в образцах в массовых и объемных процентах

| а- нитридный внешний слой | | | | б – центральная часть образца (тв. раствор) | | | | | |
|---------------------------|--------|--------------------------------|--------|---------------------------------------------|--------|--------------------------------|--------|------|--------|
| Nb ₂ N | | Nb ₄ N ₃ | | Nb ₂ N | | Nb ₄ N ₃ | | Nb | |
| Об.% | Масс.% | Об.% | Масс.% | Об.% | Масс.% | Об.% | Масс.% | Об.% | Масс.% |
| 91 | 90,9 | 9 | 8,9 | 37 | 36,2 | 33 | 32,9 | 30 | 30,9 |

Для образцов, азотированных при температуре 1600 °С в течение 120–300 мин, соотношение фаз Nb_4N_3 и Nb_2N смещается в сторону увеличения количества фазы Nb_4N_3 , что подтверждается рентгеновской дифрактометрией (рисунок 3.19). Изменение соотношения образующихся фаз соединения Nb - N от продолжительности выдержки при постоянной температуре азотирования схематично представлено на рисунке 3.20.

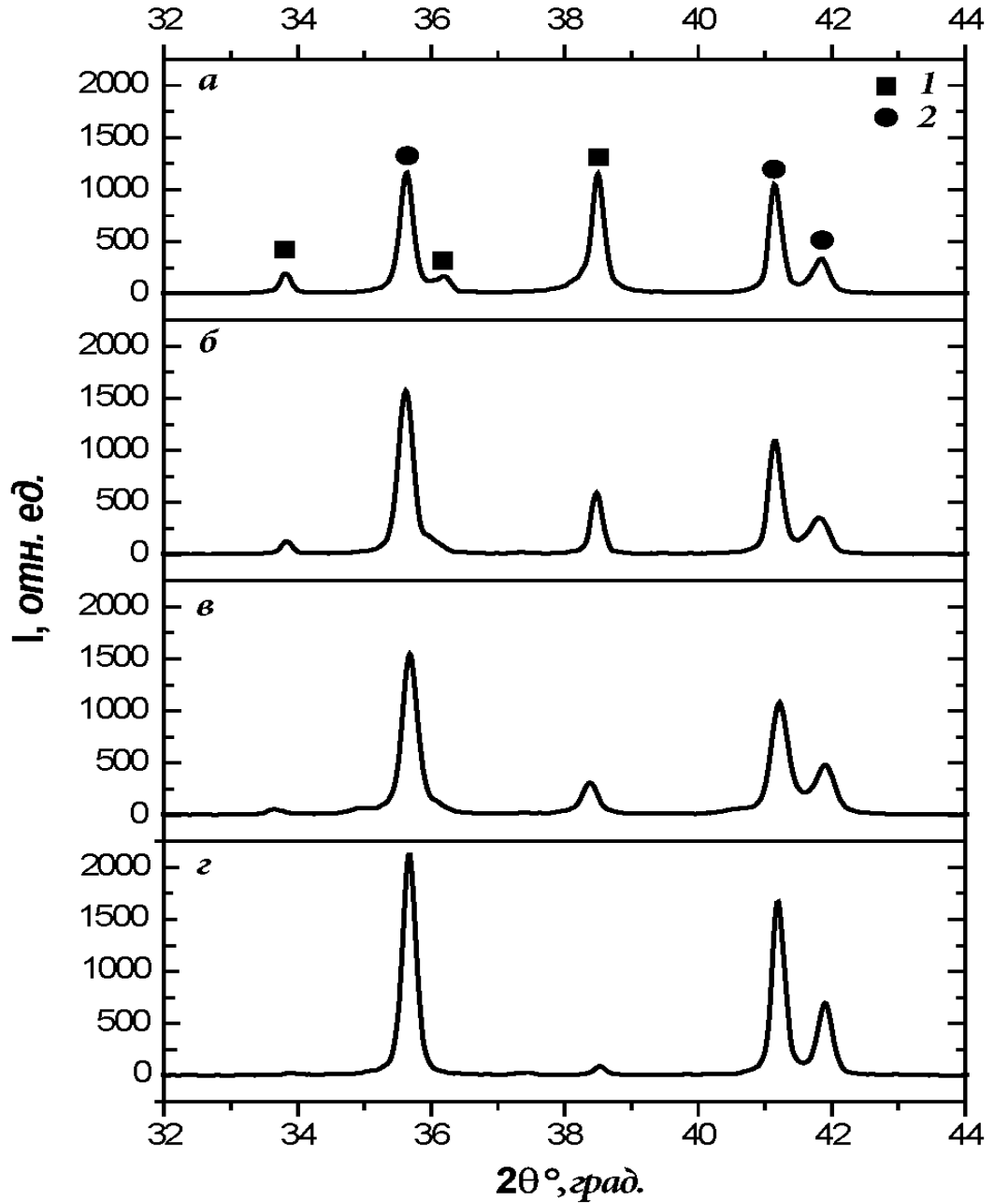


Рисунок 3.19 - Фрагменты дифрактограмм образцов нитрида ниобия, содержащих фазы Nb_2N (1) и Nb_4N_3 (2), температура эксперимента $1600\text{ }^\circ\text{C}$

a - время выдержки 60 мин; *б* - время выдержки 120 мин;

в - время выдержки 180 мин; *г* - время выдержки 300 мин

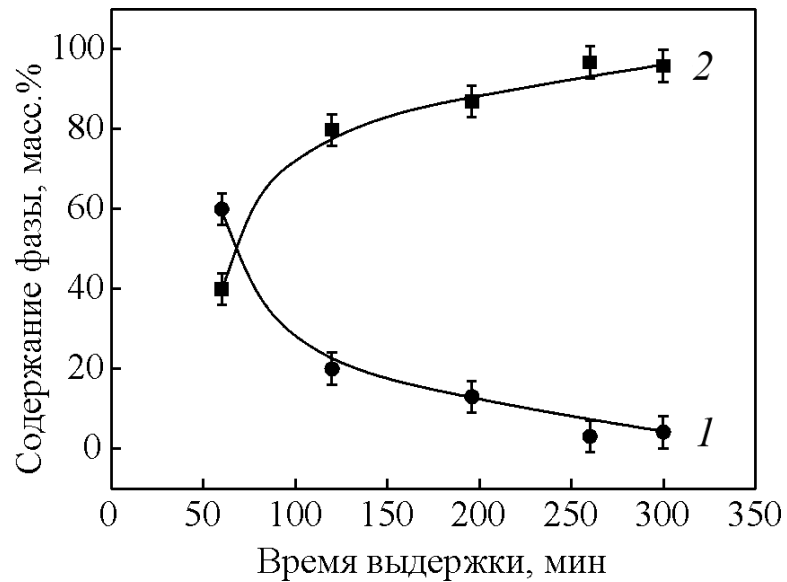


Рисунок 3.20 – Зависимость изменения соотношения фаз Nb_2N (1) и Nb_4N_3 (2) от времени выдержки

Из анализа данных, полученных методом рентгеновской дифракции, для экспериментальных образцов были определены области когерентного рассеивания образцов и содержащихся в них фаз (таблица 3.7), рассчитаны параметры элементарной ячейки этих фаз (таблица 3.8) рассчитан фазовый состав образцов в процентах (таблица 3.9).

Таблица 3.7 - Области когерентного рассеивания образцов

| Образец | Фаза | Размер ОКР [Å] |
|---------|-----------|----------------|
| а | Nb_2N | 350 |
| | Nb_4N_3 | 352 |
| б | Nb_2N | 496 |
| | Nb_4N_3 | 330 |
| в | Nb_2N | 327 |
| | Nb_4N_3 | 337 |
| г | Nb_2N | 436 |
| | Nb_4N_3 | 387 |

Таблица 3.8 - Параметры элементарной ячейки исследуемых экспериментальных образцов

| Фаза | | | Тип решетки | ПЭЯ изм. [Å] | | | ПЭЯ справ*. [Å] | | Структура |
|------------------|--------------------------------|---------------------|----------------|--------------|-------|-------|--------------------|-------|---------------------|
| Название | Стехио- ф-ла | № карточ- ки* | | рис | а | с | а | с | |
| Нитрид ниобия | Nb ₂ N | 75- 0952 | Гекс. | а) | 3,060 | 5,039 | 3,050 | 4,960 | Р-6 (174) |
| | | | | б) | 3,058 | 5,033 | | | |
| | | | | в) | 3,049 | 5,024 | | | |
| | | | | г) | - | - | | | |
| Нитрид ниобия | Nb ₄ N ₃ | 20- 0803 | Тетрагон. | а) | 4,388 | 8,636 | 4,382 | 8,632 | I4/mm m (139) |
| | | | | б) | 4,381 | 8,630 | | | |
| | | | | в) | 4,374 | 8,612 | | | |
| | | | | г) | 4,383 | 8,624 | | | |

Таблица 3.9 - 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 |

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что взаимодействие металлического ниобия с газообразным азотом идет по следующей схеме:

$\text{Nb} \rightarrow$ твердый раствор $\text{Nb}_{1-x}\text{N}_x \rightarrow \text{Nb}_2\text{N} \rightarrow \text{Nb}_4\text{N}_3$. Что согласуется с диаграммой состояния, то есть реализуется выход на концентрацию азота $\sim 40\%$ (диаграмма состояния на рисунке 1.3). Протекающие в ходе азотирования фазовые превращения приводят к непрерывному изменению общего сопротивления образца. Показателем окончания взаимодействия образца с газообразным азотом при азотировании является отсутствие изменений вольтамперных характеристик силовой установки в течение 20 мин. Так, для образцов, азотированных при температуре 1600°C в течение 300 мин, имеющих стабильные показатели тока и напряжения в течение 20 мин, по результатам РФА регистрируется только фаза Nb_4N_3 (рисунок 3.19 г).

При повышении температуры обработки до 2300°C и выше наблюдалась сублимация с поверхности образца хлопьев, оседающих на холодных частях реактора в виде черного порошка. Дифрактометрический анализ определил, что порошок состоит из NbN (рисунок 3.21).

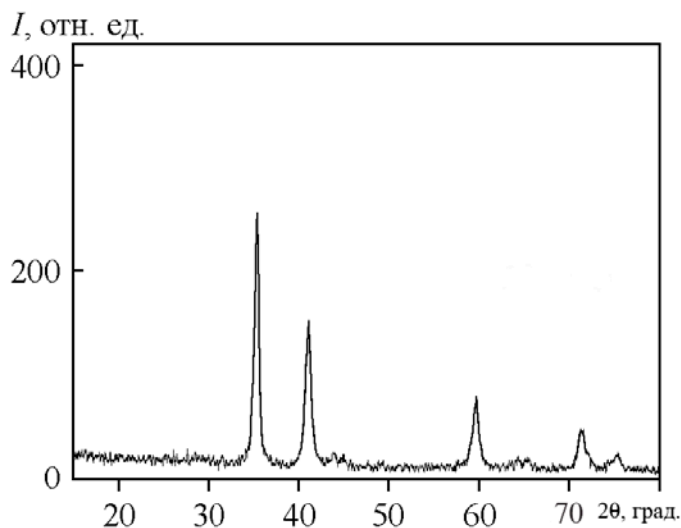


Рисунок 3.21 – Дифрактограмма NbN , все макс.рефлексы дифрактограммы соответствуют фазе NbN ,
гцк $a_{\text{рас.}}=4,379 \text{ \AA}$, $a_{\text{спр.}}=4,375 \text{ \AA}$, ОКР= 86 \AA

Механические свойства нитридов ниобия (микротвердость), полученных при малых временах азотирования (10–20мин), согласуются с литературными данными,

согласно которым процесс азотирования протекает нестабильно и плохо воспроизводим [95]. Для лучшего понимания процессов, происходящих в ходе реакции, для серии образцов был проведен количественный рентгенофлуорисцентный анализ, результаты которого приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – 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 |

3.3.1 Возможность изготовления полости в экспериментальных образцах ниобия при азотировании

Особенность металлов образовывать внутреннюю полость, повторяющую геометрию исходной заготовки при азотировании в атмосфере технического воздуха, упоминается в работе [96]. В случае нитрида ниобия на начальной стадии эксперимента при температуре ~ 1000 °С на поверхности преформы за счет подачи в реакционную камеру 20 см^3 кислорода образовался тонкий оксидный слой, препятствующий диффузии азота внутрь преформы. Запирание диффузии азота внутрь преформы не препятствует 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 3.22 представлены РЭМ фотографии полого образца нитрида ниобия, полученного с использованием подхода окислительного конструирования. Этот способ может в перспективе применяться для получения керамических трубок различной геометрии.

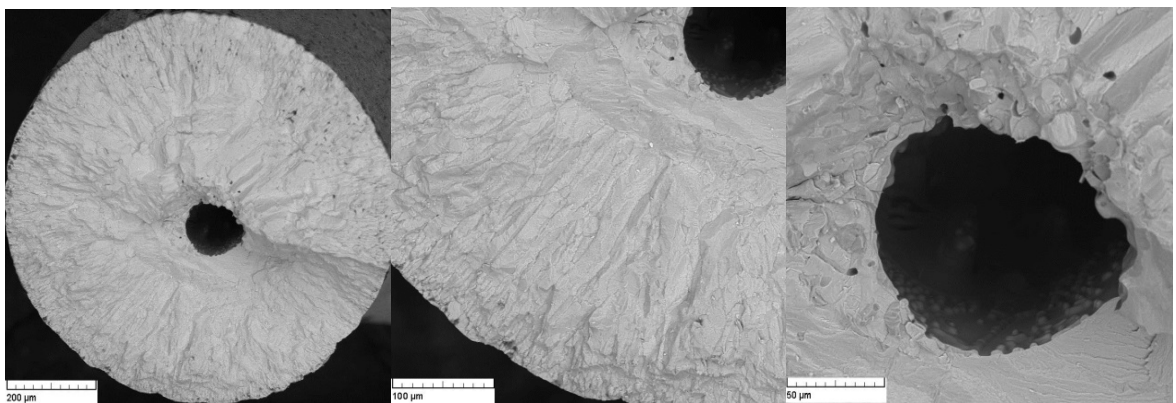


Рисунок 3.22 - РЭМ фотография скола микротрубки нитрида ниобия

3.4 Структурные превращения в процессе азотирования образцов тантала

Компактные нитриды тантала, полученные с использованием подхода окислительного конструирования, в сравнении с компактными нитридами других переходных металлов IV и V группы, имели принципиальные отличия в свойствах. Активное взаимодействие металлического тантала с азотом проходит при температурах от 700 до 2000 °С, в связи с этим в указанном температурном интервале проводили эксперименты. При нагреве (до температуры эксперимента) со скоростью до 100 °С/мин происходит отщепление “микропластин” нитрида, сопровождающееся их осыпанием и уменьшением сечения преформы, за счет которого происходит ее неконтролируемый нагрев и перегорание. На рисунке 3.23 представлена дифрактограмма исходной металлической заготовки тантала.

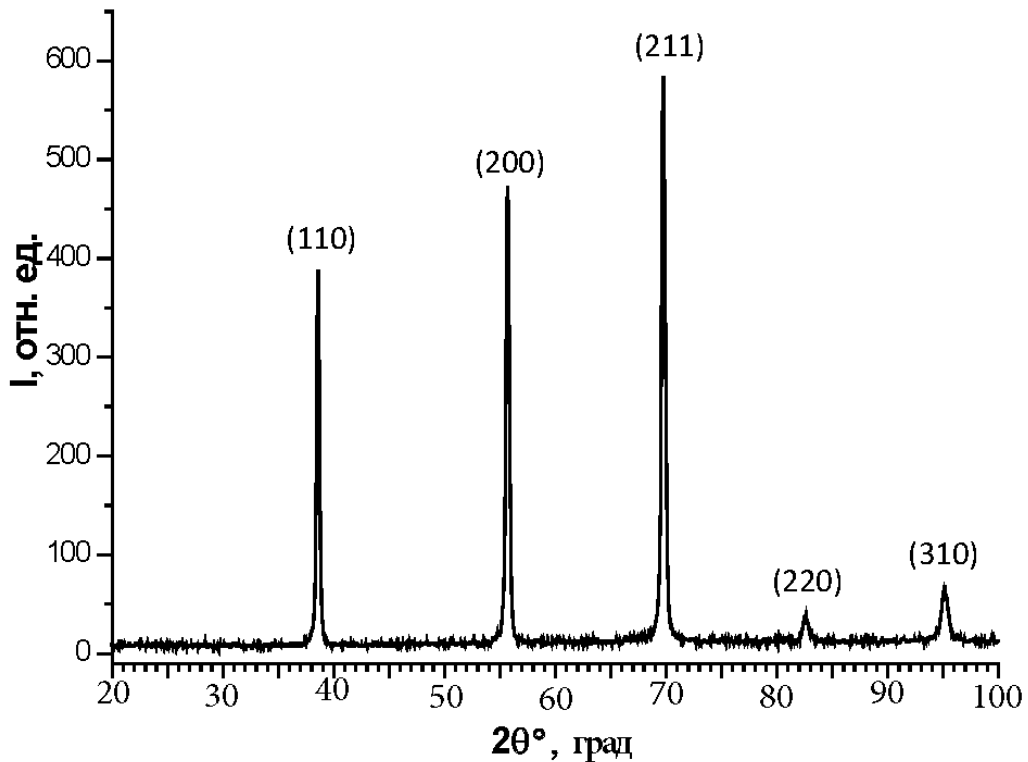


Рисунок 3.23 - Дифрактограмма поверхности исходной заготовки тантала

При температурах 1300 – 1500 °С происходит образование на поверхности изолирующего Ta_3N_5 [97]; 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 обработки компактные по форме образцы нитридов тантала. Однако, в близкой к тоководам 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.

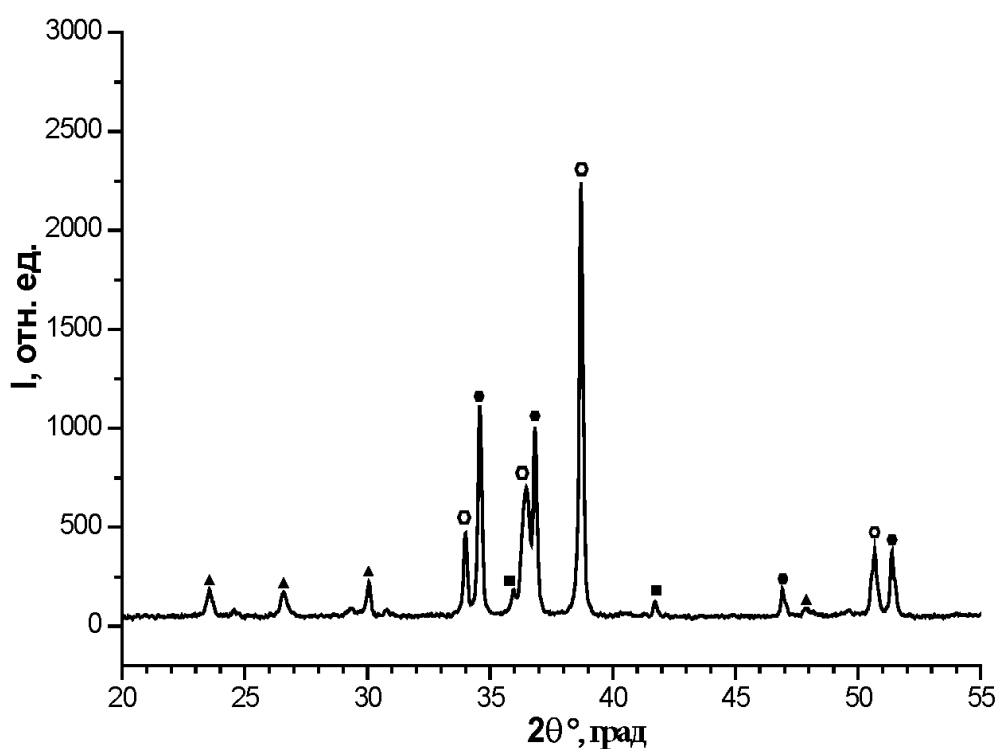
В связи с тем, что соединения тантала с азотом имеют различные физико-химические свойства, а их электрическая проводимость существует в интервале от металлической (в γ - Ta_2N , ϵ - TaN , δ - TaN , Ta_5N_6), до полностью изолирующей (в Ta_3N_5) [98], образцы получаемого материала либо полностью расслаивались в процессе реакции, либо, увеличиваясь в объеме в ~ 3 -7 раз, теряли исходную геометрию и прочность.

На рисунках 3.24 - 3.26 представлены дифрактограммы образцов, состоящих из смеси нитридов тантала, полученных быстрым нагревом исходных металлических преформ.

Образец, полученный при температуре 1500 °С (рисунок 3.24), по составу представляет собой фазу $Ta_2N \sim 50\%$ об. гексогональный, $\sim 46\%$ 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 β - TaN ($TaN_{0.05}$) имеет сверхструктуру в решетке α - TaN [99, 100] (таблица 3.11).

Образец, полученный при температуре 1700 °С (рисунок 3.25), 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 $Ta_2O_5 \sim 1_{\text{масс.}}\%$ (таблица 3.12).

Образец, полученный при температуре 1900 °С (рисунок 3.26), по составу представляет собой следующие фазы: основная фаза гексагональный $TaN \sim 91_{\text{масс.}}\%$, а так же $Ta_2N \sim 9_{\text{масс.}}\%$ (таблица 3.13).

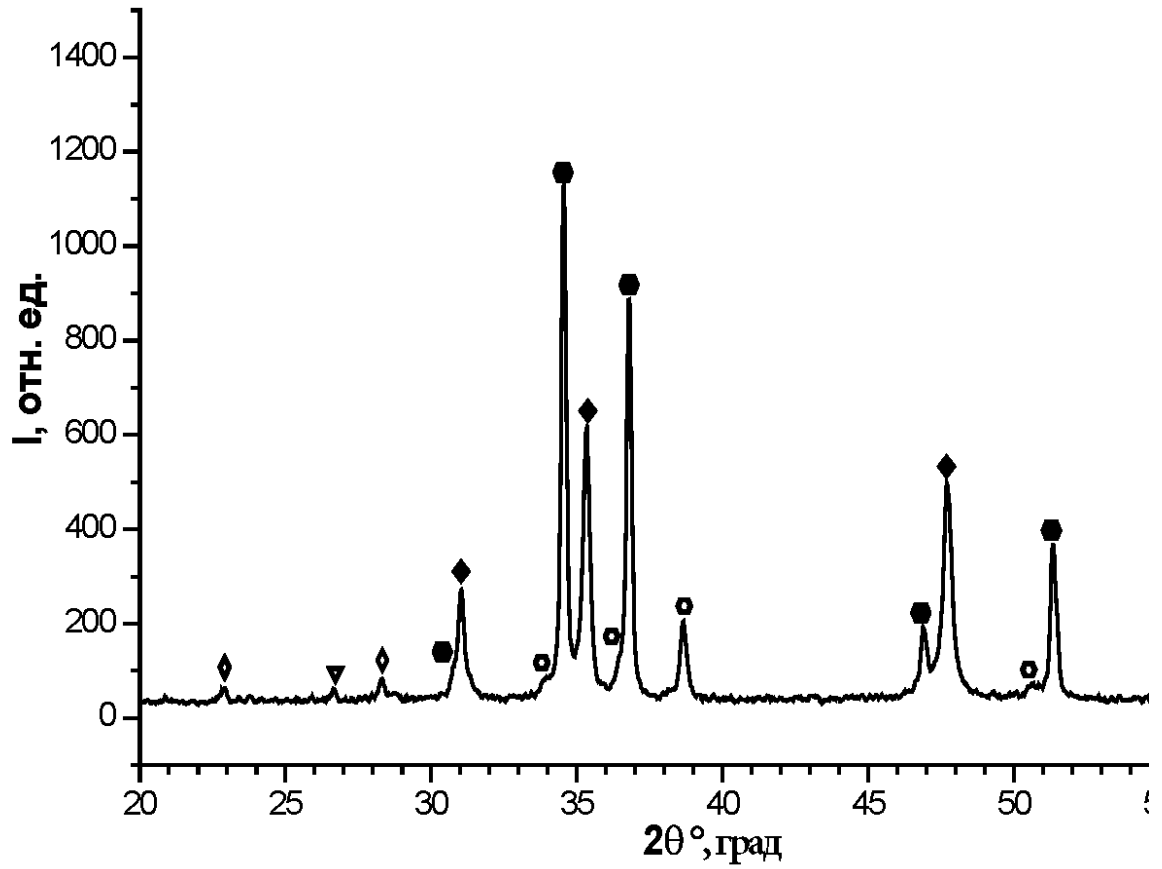


| Стех. формула | Обозначение |
|------------------|-------------|
| TaN | ● |
| TaN | ■ |
| Ta_2N | ○ |
| Ta_2O_5 | ▲ |

Рисунок 3.24 - Дифрактограмма образца нитрида тантала, полученного при температуре 1500 °С

Таблица 3.11 - Кристаллографические параметры образца нитрида тантала, полученного при температуре 1500 °С

| Стех. формула | Обозначение | Номер по PDF-2 от 2004 | Структура | ОКР | Содержание, об. % | ПЭЯ, теор. | | ПЭЯ, Расч. | |
|--------------------------------|-------------|------------------------|------------------|-----|-------------------|------------|-------|------------|-------|
| | | | | | | a | c | a | c |
| TaN | ⬢ | 65-1947 | P6/mmm(191)Гекс | 532 | 46±1 | 5,185 | 2,908 | 5,185 | 2,907 |
| TaN | ■ | 32-1283 | Fm-3m(225) Куб | 591 | 2±1 | 4,33 | - | 4,33 | - |
| Ta ₂ N | ⬠ | 26-0985 | P63/mmc(194)Гекс | 515 | 50±1 | 3,045 | 4,914 | 3,048 | 4,928 |
| Ta ₂ O ₅ | ▲ | 21-1198 | P1(2)Трикл | 493 | 2±1 | | | | |

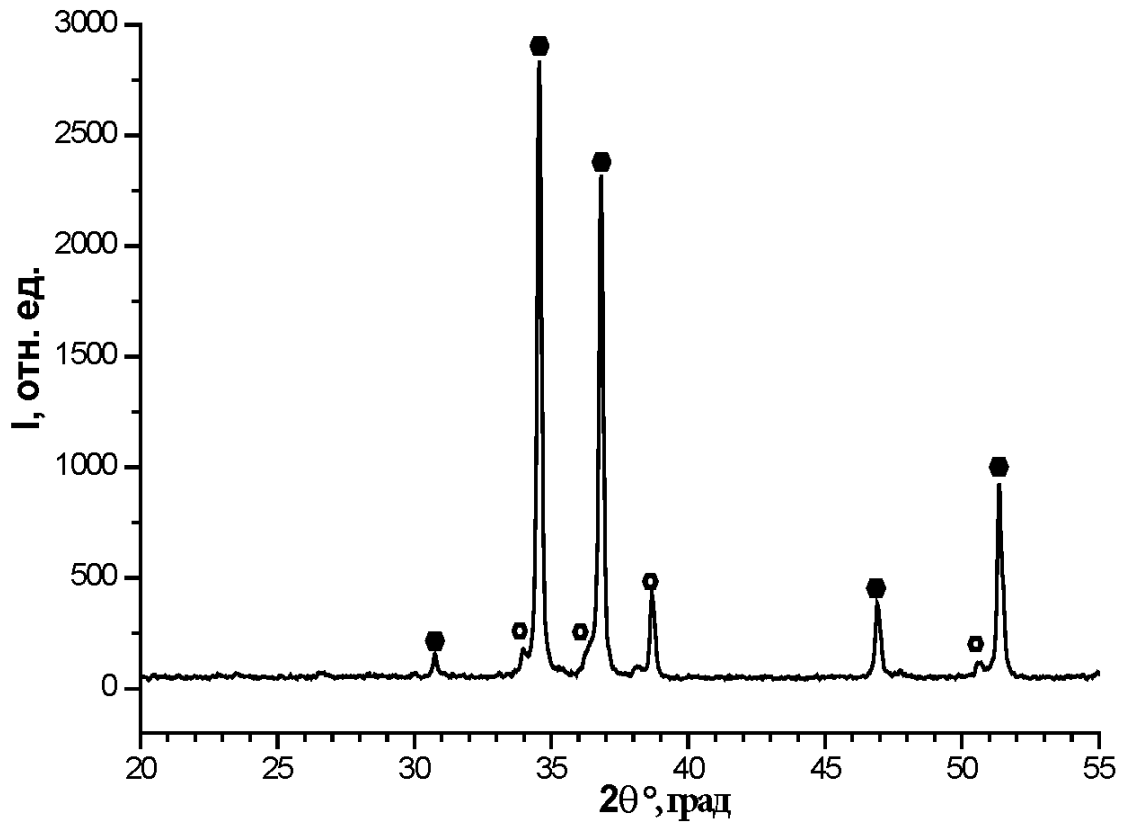


| Стех. формула | Обозначение |
|--------------------------------|-------------|
| TaN | ● |
| NTa | ◆ |
| Ta ₂ N | ○ |
| Ta ₂ O ₅ | ◇ |
| TaO ₂ | ▽ |

Рисунок 3.25 - Дифрактограмма образца нитрида тантала,
полученного при температуре 1700 °С

Таблица 3.12 - Кристаллографические параметры образца нитрида тантала, полученного при температуре 1700 °С

| Стех. формула | Обозначение | Номер по PDF-2 от 2004 | Структура | Содержание | ОКР | ПЭЯ, спр. | | ПЭЯ, расч. | |
|--------------------------------|-------------|------------------------|---------------|------------|-----|-----------|------|------------|-------|
| | | | | | | а | с | а | с |
| TaN | ⬢ | 65-1947 | P6/mmm (191) | 74% | 426 | | | 5,19 | 2,911 |
| NTa | ⬠ | 65-9405 | P-6m2 (187) | 17% | 282 | 2,93 | 2,88 | 2,936 | 2,883 |
| Ta ₂ N | ⬡ | 26-0985 | P63/mmc (194) | 8% | 347 | | | 3,049 | 4,924 |
| Ta ₂ O ₅ | ⬠ | 71-0639 | C2mm (38) | Менее 1% | - | - | - | - | - |
| TaO ₂ | ▾ | 43-1046 | P42/mnm (13) | Менее 1% | - | - | - | - | - |



Стех. формула

Обозначение

TaN

●

Ta₂N

○

Рисунок 3.26 - Дифрактограмма образца нитрида тантала,
полученного при температуре 1900 °С

Таблица 3.13 - Кристаллографические параметры образца нитрида тантала,
полученного при температуре 1900 °С

| Стех. формула | Обозначение | Номер по PDF-2 от 2004 | Структура | Содержание %, об. | ОКР, | ПЭЯ, расч. | |
|-------------------|-------------|------------------------|------------------|-------------------|------|------------|-------|
| | | | | | | a | c |
| TaN | ● | 65-1947 | P6/mmm (191) | 91% | 538 | 5,19 | 2,907 |
| Ta ₂ N | ○ | 26-0985 | P63/mmc (194) | 9% | 593 | 3,045 | 4,945 |

На рисунке 3.27 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 3.27 (в). Из рисунка видно, что в процессе азотирования происходит локальный перегрев образца, что ведет к неоднородности структуры и ухудшению свойств получаемых материалов.

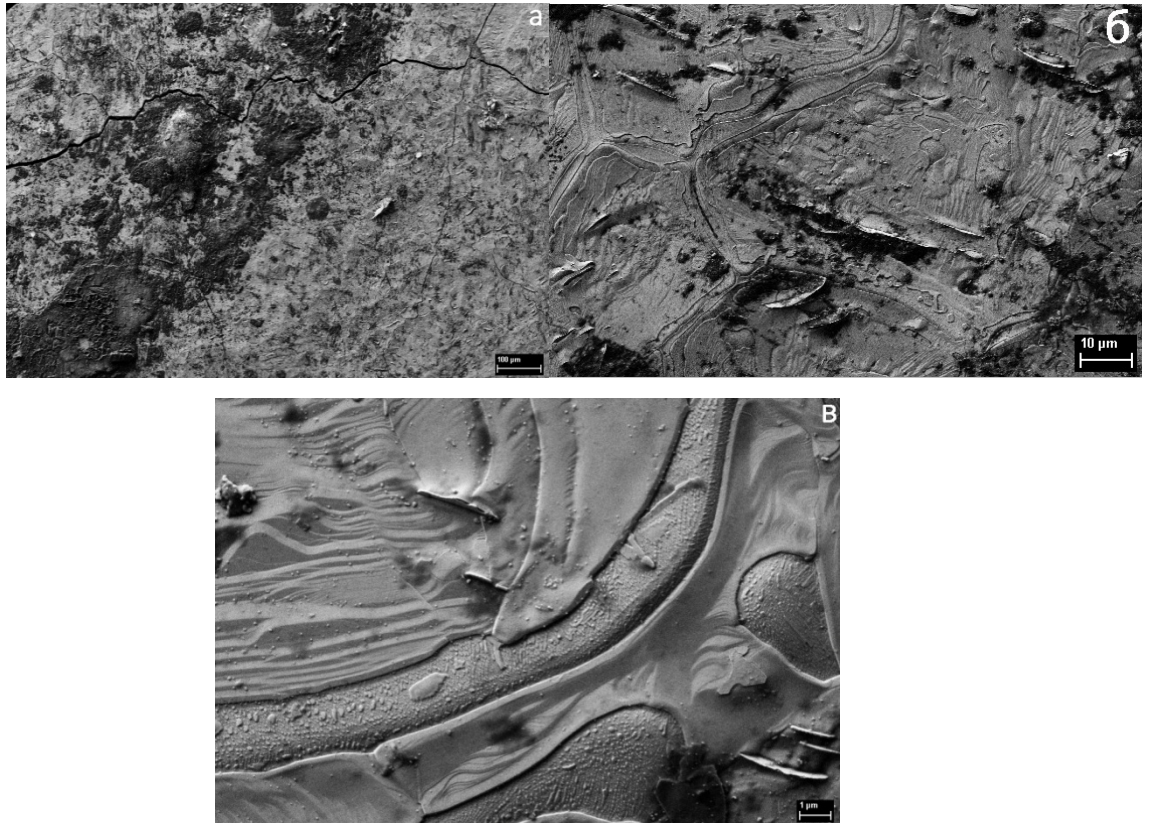


Рисунок 3.27 - РЭМ изображения поверхности продуктов взаимодействия тантала с газообразным азотом в процессе азотирования

На рисунке 3.28 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.

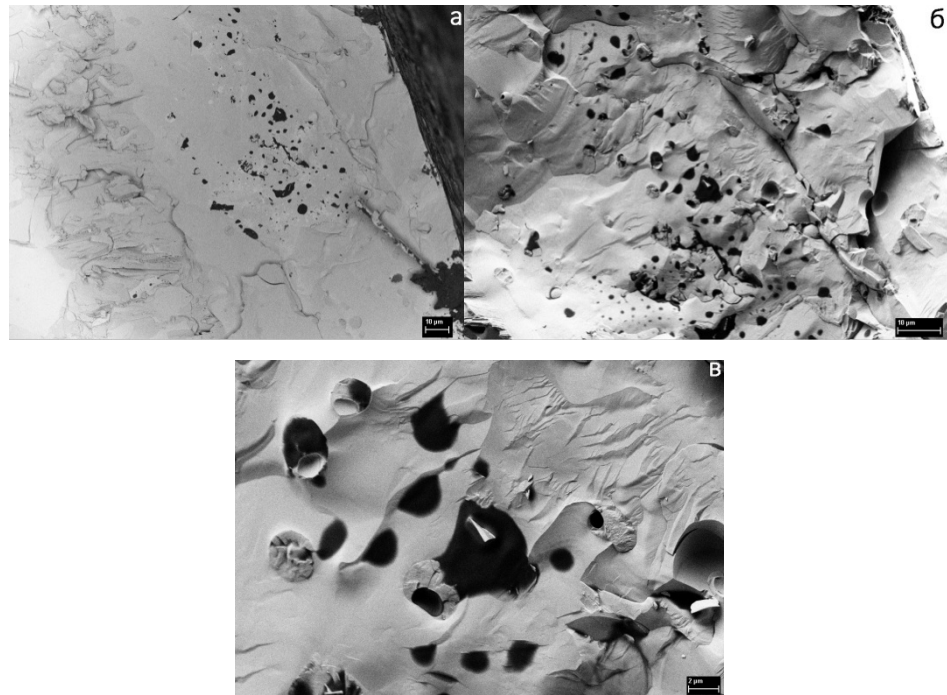


Рисунок 3.28 - РЭМ фотографии скола нитрида тантала

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 с использованием электрического тока в качестве источника нагрева образцов, имеют низкие механические свойства, в процессе эксперимента расслаиваются и перегорают в тоководах.

Таким образом, можно предположить, что для получения образцов компактного нитрида тантала следует изменить способ нагрева.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПАКТНЫХ НИТРИДОВ ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ ПРИ КРИОГЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Для исследования проводимости в области криогенных температур были взяты образцы ОКТК нитридов металлов подгруппы ванадия: V, Nb, Ta.

4.1 Исследование электрических свойств нитрида ванадия

Для исследования электрических свойств нитрида ванадия VN_x взяли образец со временем обработки 1440 мин и температурой $T=1500$ °С, так как при этой температуре были полученные образцы VN с лучшими механическими характеристиками.

Результаты измерения электросопротивления образца нитрида ванадия в диапазоне выбранных температур приведены на рисунке 4.1. По результатам измерений, при температуре 300 К образец обладает удельным сопротивлением $\rho_v=18 \cdot 10^{-5}$ Ом·м при гелиевых температурах $\rho_v=14 \cdot 10^{-5}$ Ом·м. По данным таблиц зависимости электропроводности веществ от температуры, полученное соединение занимает промежуточное положение между полупроводниками и ионными проводниками, перехода в сверхпроводящее состояние в исследуемом диапазоне температур не наблюдается [101, 102].

На рисунке 4.2 представлена дифрактограмма образца и отмечены содержащиеся фазы нитрида ванадия, для которого исследовали электропроводящие свойства.

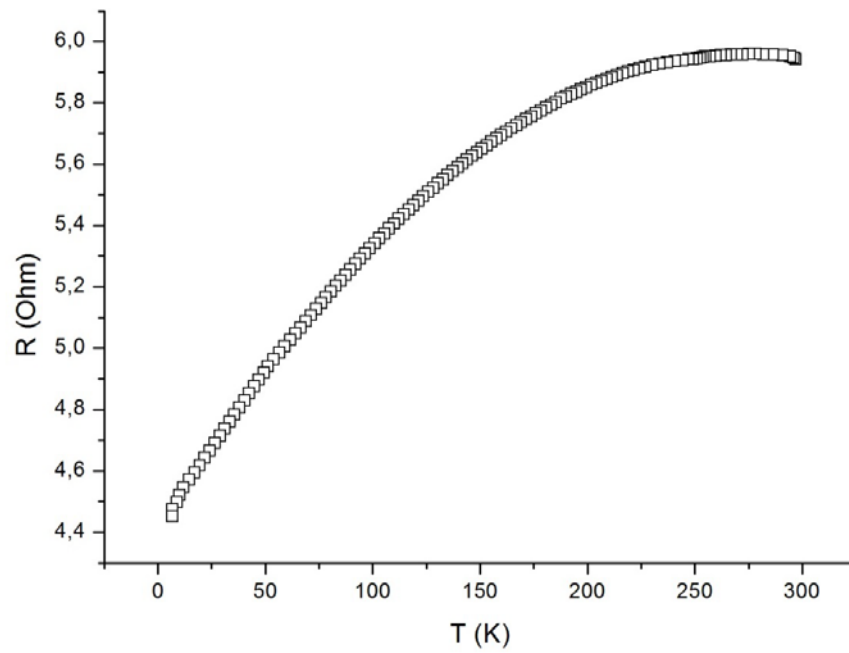


Рисунок 4.1 - График зависимости электросопротивления образца нитрида ванадия (полученного при температуре $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 1440 мин) от температуры

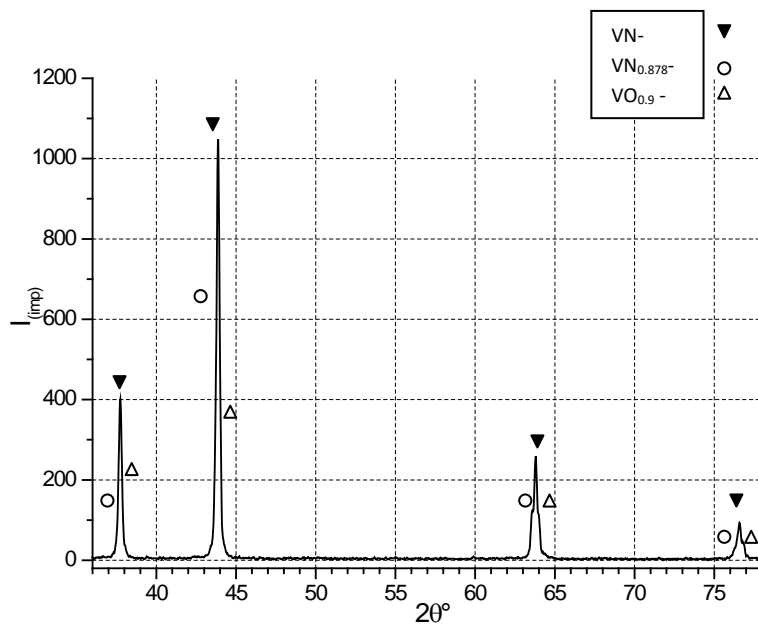


Рисунок 4.2 - Дифрактограмма образца нитрида ванадия (азотированного при температуре $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 1440 мин)

Образец нитрида ванадия полученный при $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 180 мин. Зависимость электросопротивления от температуры (рисунок 4.3) имеет явно выраженный минимум, что, скорее всего, связано с формированием неравновесной структуры (с недостатком по азоту). При комнатной температуре $300\text{ }^{\circ}\text{K}$ образец обладает удельным сопротивлением $\rho_v = 16 \cdot 10^{-5}\text{ Ом}\cdot\text{м}$. При гелиевых температурах $\rho_v = 14 \cdot 10^{-5}\text{ Ом}\cdot\text{м}$ полученный нитрид (рисунок 4.3), как и предыдущий образец (рисунок 4.1), по электропроводящим свойствам занимает промежуточное положение между полупроводниками и ионными проводниками.

На рисунке 4.4 представлена дифрактограмма исследуемого на электропроводящие свойства образца нитрида ванадия и отмечены содержащиеся фазы: в качестве основной фазы содержит VN, кроме того, в образце присутствует фаза оксида ванадия VO.

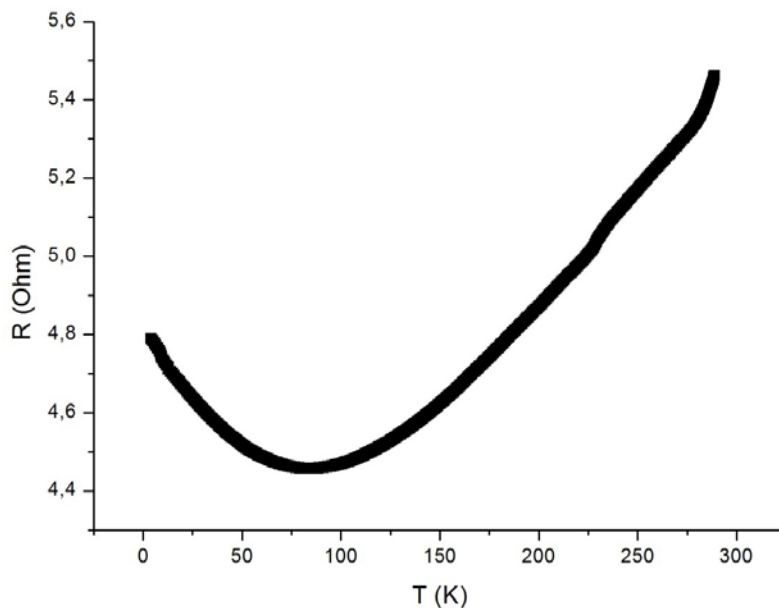


Рисунок 4.3 - График зависимости электросопротивления образца нитрида ванадия (полученного при температуре $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 180 мин) от температуры

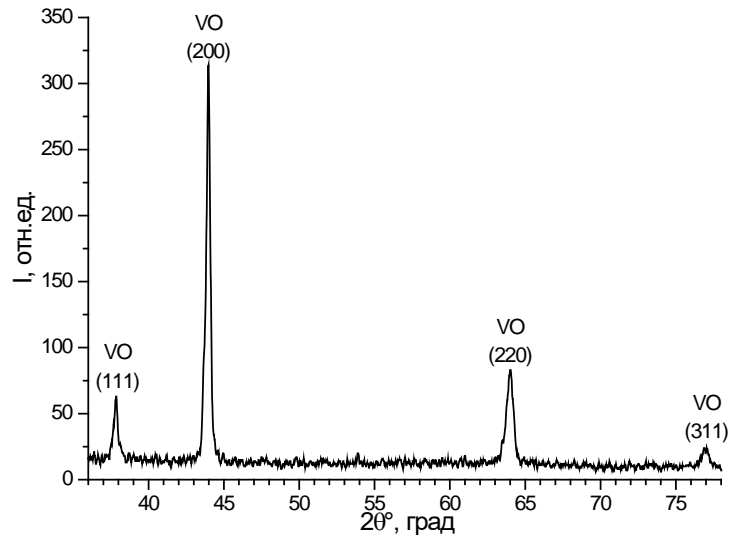


Рисунок 4.4 - Дифрактограмма образца нитрида ванадия (азотированного при температуре $T = 1500$ °С и времени выдержки 180 мин)

4.2 Исследование электрических свойств нитрида ниобия

Для исследования электрических свойств нитрида ниобия NbN_x были выбраны образцы, полученные при температуре $T = 1500$ °С в течение времени обработки 1440 мин (рисунок 4.5) и 180 мин (рисунок 4.7). По результатам измерений, изменение сопротивления в области температур 75-125 °К возможно связано с присутствием фазы Nb_4N_3 , изменение сопротивления в области температур 180 – 225 °К вероятно связано с присутствием в образцах фазы Nb_2N (рисунки 4.6 - 4.8) [103]. Кривые T/R имеют плавное снижение сопротивление на всем участке, наличие отклонений вероятно связано с многофазной структурой образцов. По результатам измерений, при комнатной температуре 300 °К исследуемые образцы обладают удельным сопротивлением $\rho_v = 35 \cdot 10^{-5}$ Ом*м и $\rho_v = 30 \cdot 10^{-5}$ Ом*м соответственно. В области гелиевых температур удельное сопротивление образцов соответствует $\rho_v = 25 \cdot 10^{-5}$ Ом*м. По показателям проводимости полученные соединения, так же как соединения ванадия, занимают

промежуточное соединение между полупроводниками и ионными проводниками [95].

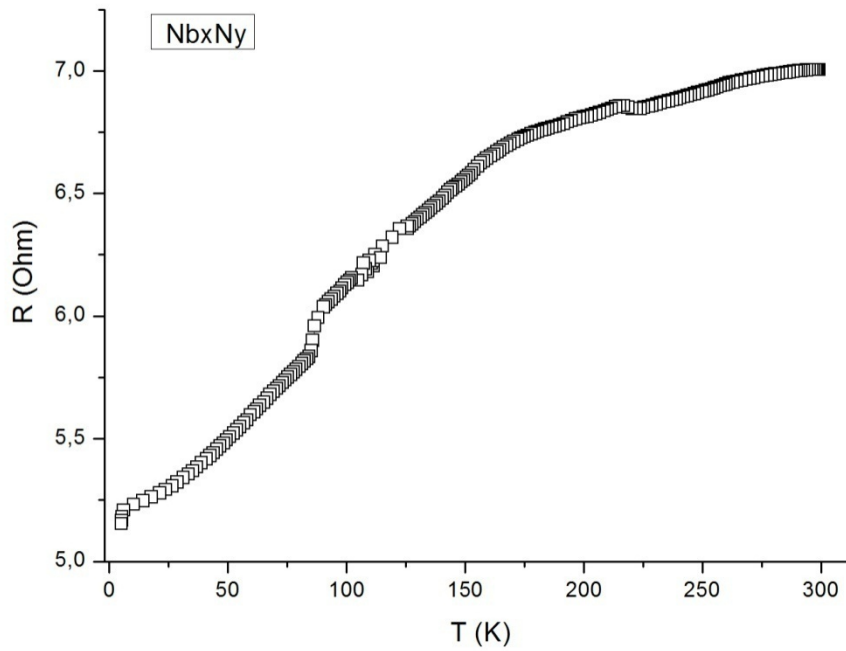


Рисунок 4.5 - График зависимости электросопротивления образца нитрида ниобия (полученного при температуре $T = 1500$ °C и времени выдержки 1440 мин) от температуры

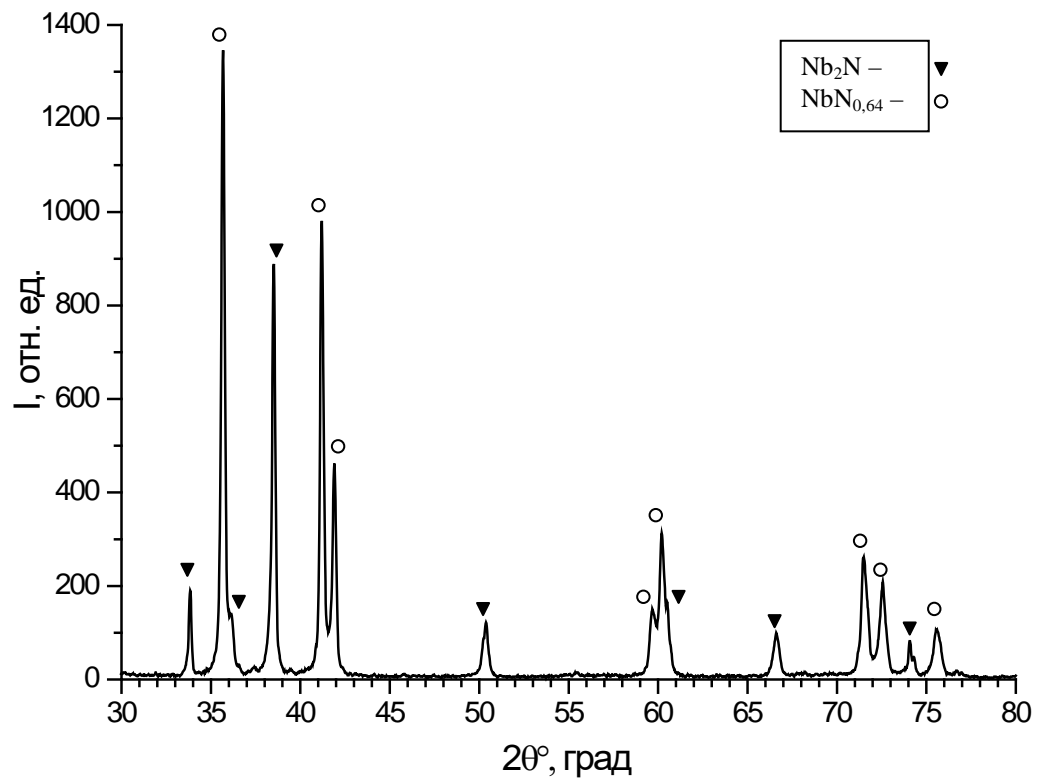


Рисунок 4.6 - Дифрактограмма образца нитрида ниобия
(полученного при температуре $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 1440 мин)

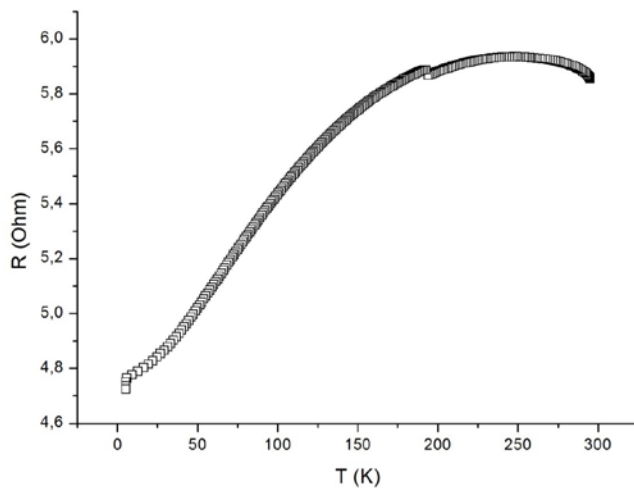


Рисунок 4.7 - График зависимости электросопротивления образца нитрида ниобия (полученного при температуре $T = 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ и времени выдержки 180 мин) от температуры

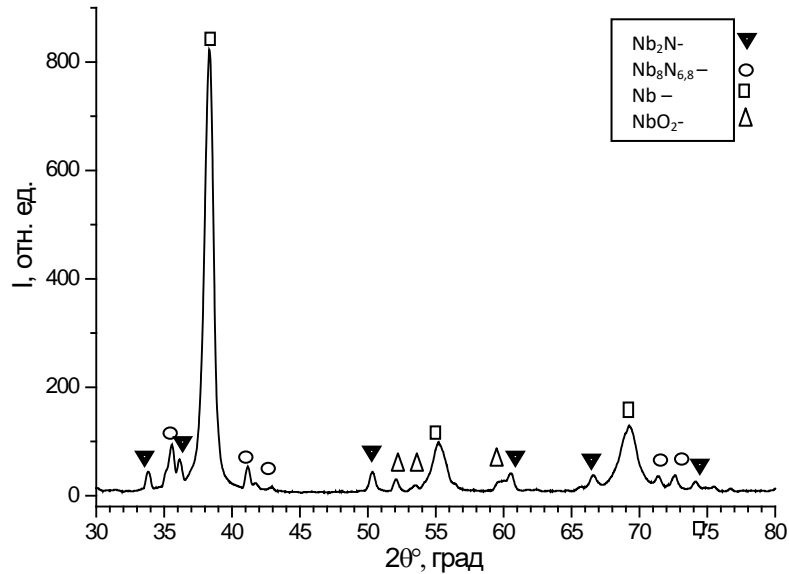


Рисунок 4.8 - Дифрактограмма образца нитрида ниобия (полученного при температуре $T = 1500$ °С и времени выдержки 180 мин)

4.3 Исследование электрических свойств нитрида тантала

Для исследования электрических свойств нитрида тантала TaN был выбран образец, полученный при температуре $T = 1700$ °С в течение времени обработки 20 мин (рисунок 4.9).

Образец нитрида тантала TaN , содержащий фазы Ta_2N и Ta_2O_5 (рисунок 4.10) в диапазоне температур от 300 до 50 °К сохраняет стабильно низкие показатели эл. сопротивления. В области температур ниже 50 К наблюдается резкое возрастание сопротивления, что может быть связано с наличием полупроводниковых свойств нитрида тантала. Электропроводность нитрида тантала до 25_{масс.}% N носит преимущественно дырочный характер, а при более высоких содержаниях азота – электронный, о чем, в частности, свидетельствует отрицательный знак термо ЭДС. Полученный образец нитрида тантала, занимает промежуточное положение между металлическими и полупроводниковыми соединениями, причем, по - видимому, он ближе к полупроводникам чем к

металлам. Полученный нитрид тантала TaN не обладает сверхпроводимостью до температур 1,2 К, в то время как Ta₂N обладает переходом в сверхпроводящее состояние при температуре 9,5 К [104].

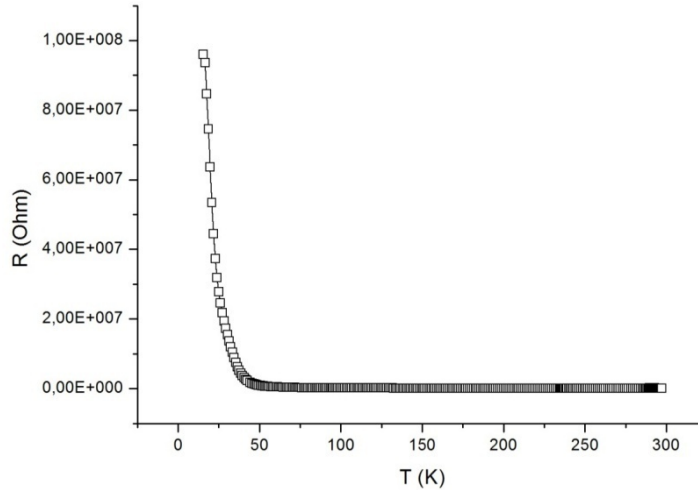


Рисунок 4.9 - График зависимости электросопротивления образца нитрида тантала (полученного при температуре $T = 1700$ °C и времени выдержки 20 мин) от температуры

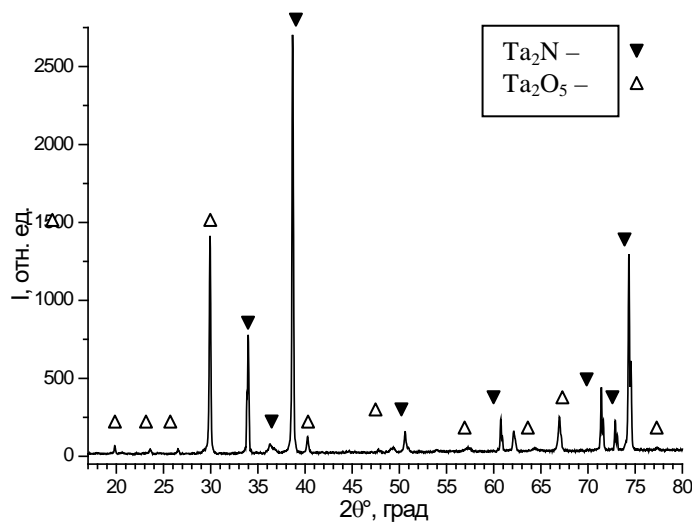


Рисунок 4.10 - Дифрактограмма образца нитрида тантала (полученного при температуре $T = 1700$ °C и времени выдержки 20 мин)

Несмотря на тот факт, что на отобранных нами образцах не было зафиксировано перехода в состояние сверхпроводимости, опираясь на результаты полученные рядом авторов, а так же тот факт, что они применяются как стабильные сверхпроводники можно сделать вывод о том что целесообразно продолжить исследования в данном направлении[100, 105].

ГЛАВА 5 . ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОТВЕРДОСТИ И МИКРОТВЕРДОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ

Интерес к наномеханическим явлениям определяется, как существенными отличиями физико-механических свойств твердых тел в наномасштабе от макроскопической. Это позволяет изучить наноконтактные, адгезионные явления, что позволяет прогнозировать с высокой точностью условия разрушения материалов [106, 107].

Измерение нанотвердости образцов позволило с высокой точностью определить величины твердости (H) и модуля Юнга (E), которые были определены по методу Оливера и Фара.

5.1 Испытания нитрида ванадия

При испытании нитрида ванадия, азотированного при температуре 1500 °С и времени выдержки 1440 мин, получены следующие результаты (таблица 5.1).

По результатам индентирования поверхности азотированного ванадия построена диаграмма зависимости средних величин F-h (рисунок 5.1).

Таблица 5.1 - Механические свойства образцов образцов нитрида ванадия

| | Нанотвердость, Н (ГПа) | Модуль Юнга, Е (ГПа) |
|--------------|------------------------|----------------------|
| Средняя | 20 | 216 |
| Минимальная | 16,8 | 203 |
| Максимальная | 22,5 | 231 |

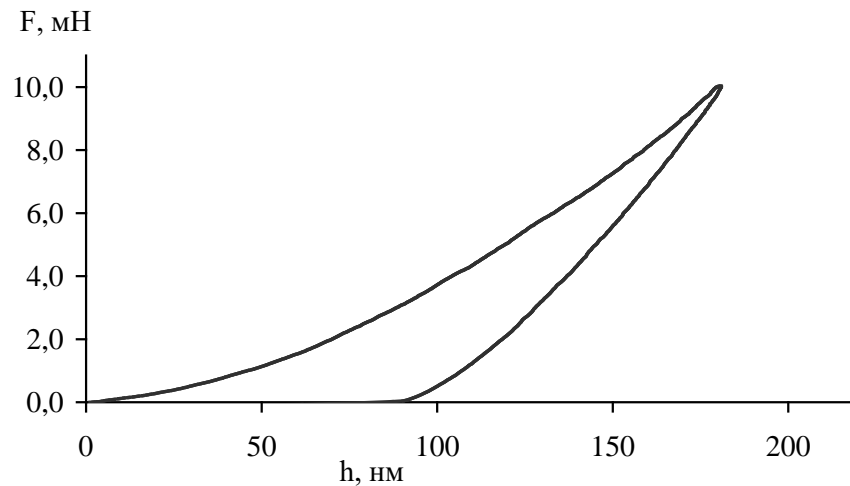


Рисунок 5.1 - Диаграмма зависимости средних величин F-h, построенная по результатам индентирования поверхности азотированного ванадия

5.2 Испытания нитрида ниобия

При испытании нитрида ниобия, азотированного при температуре 1750 °С и времени выдержки 70 мин, получены следующие результаты (таблица 5.2).

По результатам индентирования поверхности азотированного ниобия построена диаграмма зависимости средних величин F-h (рисунок 5.2).

Таблица 5.2 - Механические свойства образцов нитрида ниобия

| | Нанотвердость, Н (ГПа) | Модуль Юнга, Е (ГПа) |
|--------------|------------------------|----------------------|
| Средняя | 22,7 | 208,6 |
| Минимальная | 12,7 | 132 |
| Максимальная | 34,4 | 302 |

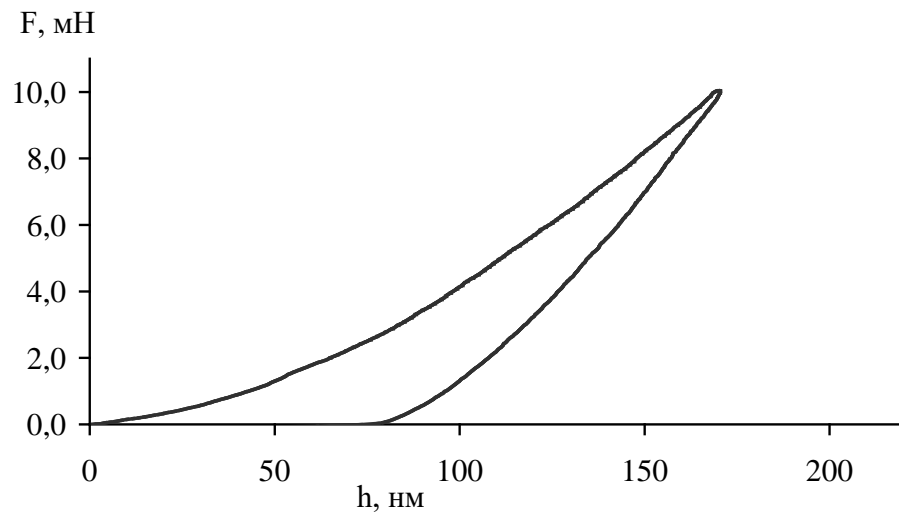


Рисунок 5.2 - Диаграмма зависимости средних величин F-h, построенная по результатам индентирования поверхности азотированного ниобия.

5.3 Испытания нитрида титана

Для испытаний были изготовлены массивные образцы нитрида титана: азотированного при температуре 2000 °С и времени выдержки 30 мин, TiN_30 (результаты испытаний представлены в таблице 5.3);

азотированного при температуре 2000 °С и времени выдержки 360 мин, TiN_360 (результаты испытаний представлены в таблице 5.4);

азотированного при температуре 2000 °С и времени выдержки 720 мин, TiN_720 (результаты испытаний представлены в таблице 5.5).

При индентировании поперечного скола образцов азотированного титана TiN_30, TiN_360 , TiN_720 были построены диаграммы зависимости F-h, полученные на различном удалении от свободной при азотировании поверхности (рисунки 5.3-5.5 соответственно).

Таблица 5.3 – Механические свойства азотированного титана TiN_30

| Расстояние от поверхности, мкм | | 20 | 50 | 100 | 200 | 200 | 300 | 2500 |
|--------------------------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| Н, ГПа | средн. | 26,1 | 21,5 | 20,1 | 16,8 | 17,2 | 3,8 | 6,5 |
| | макс. | 29,0 | 23,8 | 21,9 | 17,3 | 17,5 | 5,4 | 10,2 |
| | мин. | 23,1 | 19,5 | 18,9 | 15,6 | 16,8 | 2,4 | 2,8 |
| Е, ГПа | средн. | 345 | 257 | 278 | 219 | 212 | 123 | 139 |
| | макс. | 373 | 269 | 286 | 223 | 214 | 139 | 166 |
| | мин. | 312 | 252 | 256 | 212 | 210 | 107 | 118 |

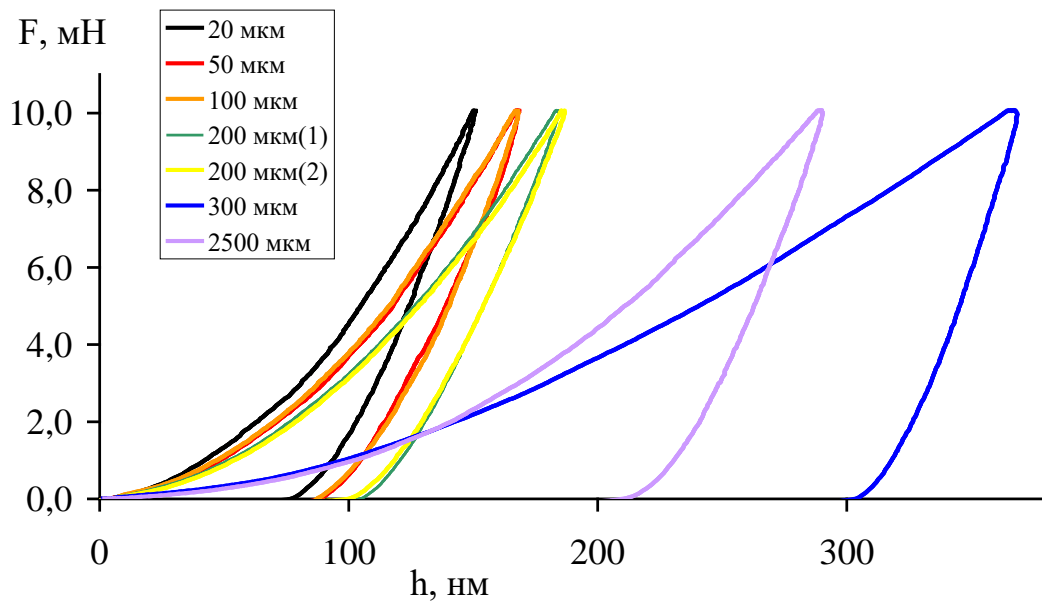


Рисунок 5.3 - Диаграммы зависимости F-h, полученные при индентировании поперечного скола образца азотированного титана TiN_30 на различном удалении от свободной при азотировании поверхности

аблица 5.4 – Механические свойства азотированного титана TiN_360

| Расстояние от поверхности, мкм | | 20 | 50 | 100 | 200 | 400 | 480 | 600 (темн. обл.) | 600 (светл. обл.) |
|--------------------------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|-------------------|
| Н, ГПа | средн. | 25,5 | 21,5 | 19,9 | 18,0 | 16,5 | 14,2 | 4,0 | 11,4 |
| | макс. | 27,2 | 23,0 | 20,3 | 19,6 | 17,4 | 15,4 | 6,1 | 13,1 |
| | мин. | 22,4 | 19,1 | 19,1 | 16,8 | 16,8 | 16,8 | 2,7 | 10,1 |
| Е, ГПа | средн. | 289 | 245 | 238 | 214 | 204 | 182 | 111 | 161 |
| | макс. | 296 | 261 | 256 | 217 | 210 | 189 | 125 | 168 |
| | мин. | 278 | 219 | 225 | 212 | 196 | 176 | 88 | 155 |

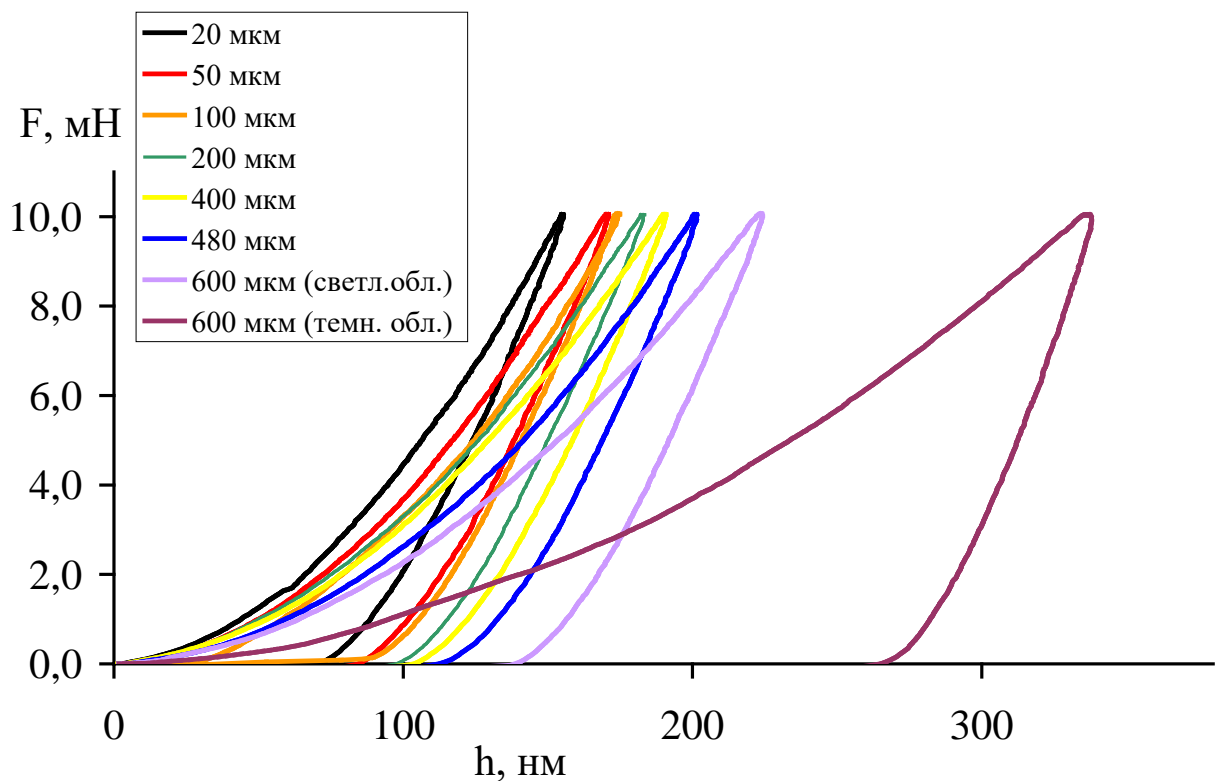


Рисунок 5.4 - Диаграммы зависимости F - h , полученные при индентировании поперечного скола образца азотированного титана TiN_360 на различном удалении от свободной при азотировании поверхности

Таблица 5.5 – Механические свойства азотированного титана TiN_720

| Расстояние от поверхности, мкм | | 30 | 50 | 200 | 375 | 550 | 800 | 1000 |
|--------------------------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| H, ГПа | средн. | 25,2 | 22,6 | 21,6 | 18,2 | 13,1 | 12,3 | 11,0 |
| | макс. | 32,3 | 25,0 | 22,5 | 19,0 | 14,9 | 12,6 | 12,9 |
| | мин. | 21,8 | 21,8 | 20,5 | 17,6 | 11,0 | 11,8 | 9,3 |
| E, ГПа | средн. | 307 | 300 | 249 | 219 | 193 | 187 | 180 |
| | макс. | 326 | 310 | 260 | 225 | 201 | 191 | 197 |
| | мин. | 293 | 290 | 236 | 209 | 183 | 181 | 164 |

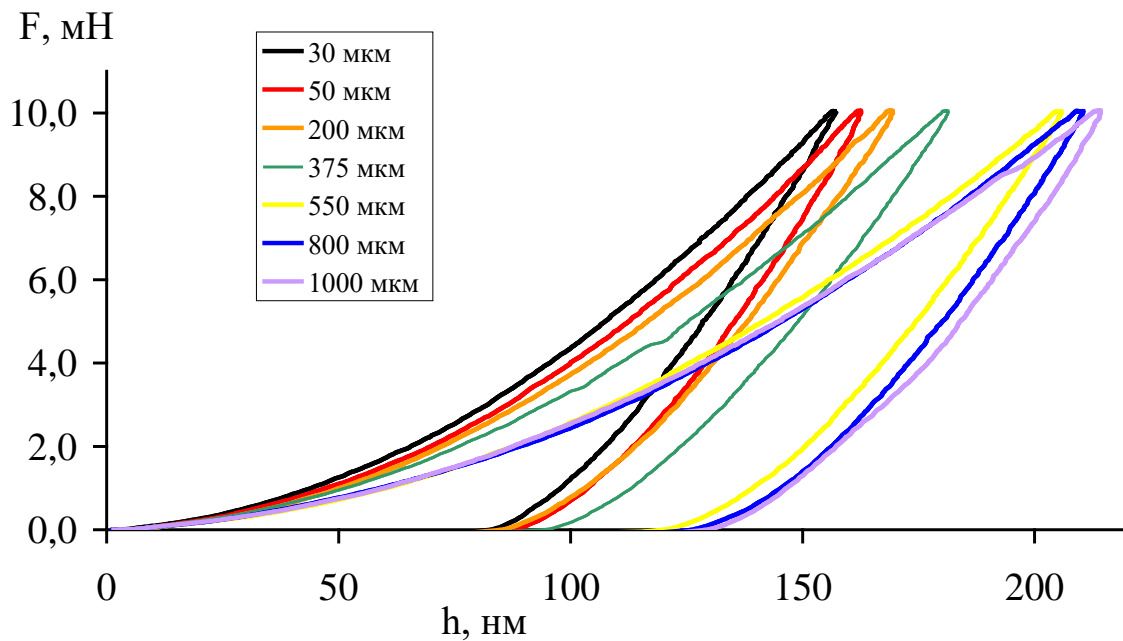


Рисунок 5.5 - Диаграммы зависимости F-h, полученные при индентировании поперечного скола образца азотированного титана TiN_720 на различном удалении от свободной при азотировании поверхности

На основании результатов индентирования поперечного скола образцов азотированного титана TiN_30, TiN_360, TiN_720 построены диаграммы

зависимости твердости (H) и модуля упругости (E) от расстояния до свободной при азотировании поверхности (рисунки 5.6 - 5.7 соответственно).

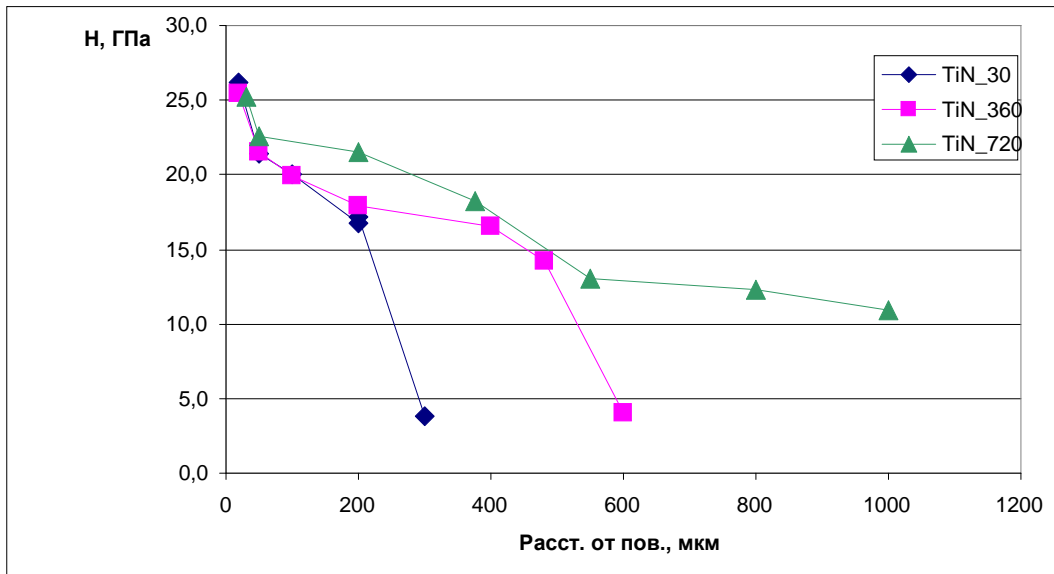


Рисунок 5.6 - Диаграммы зависимости твердости (H) образцов азотированного титана TiN_30, TiN_360, TiN_720 от расстояния до свободной при азотировании поверхности

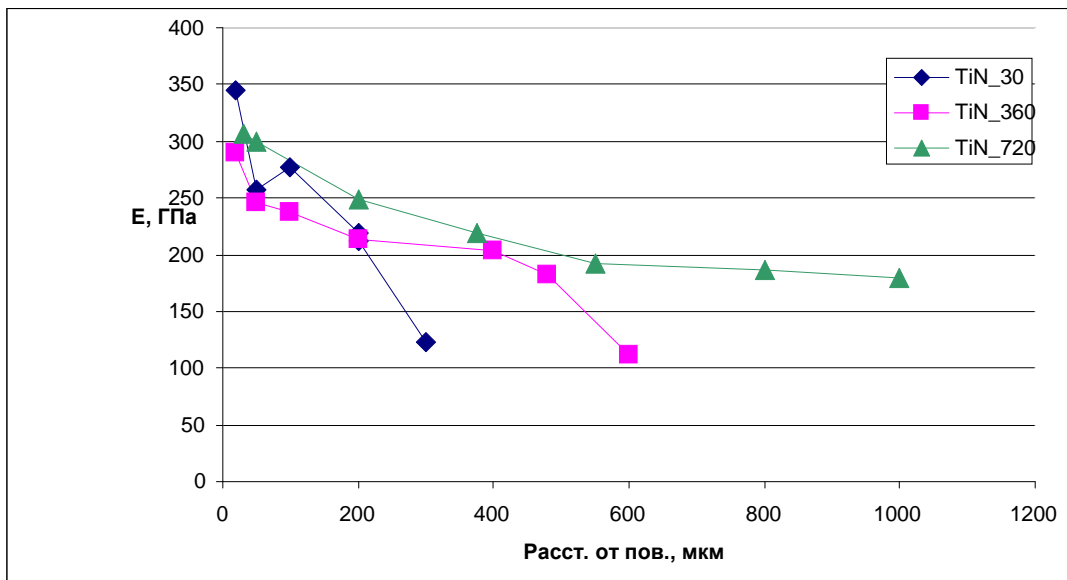


Рисунок 5.7 - Диаграммы зависимости модуля Юнга (E) образцов азотированного титана TiN_30, TiN_360, TiN_720 от расстояния до свободной при азотировании поверхности

На рисунке 5.8. приведены оптические изображения поперечных сколов образцов азотированного титана TiN_30, TiN_360, TiN_720. Светлые области на изображениях соответствуют слоям нитрида.

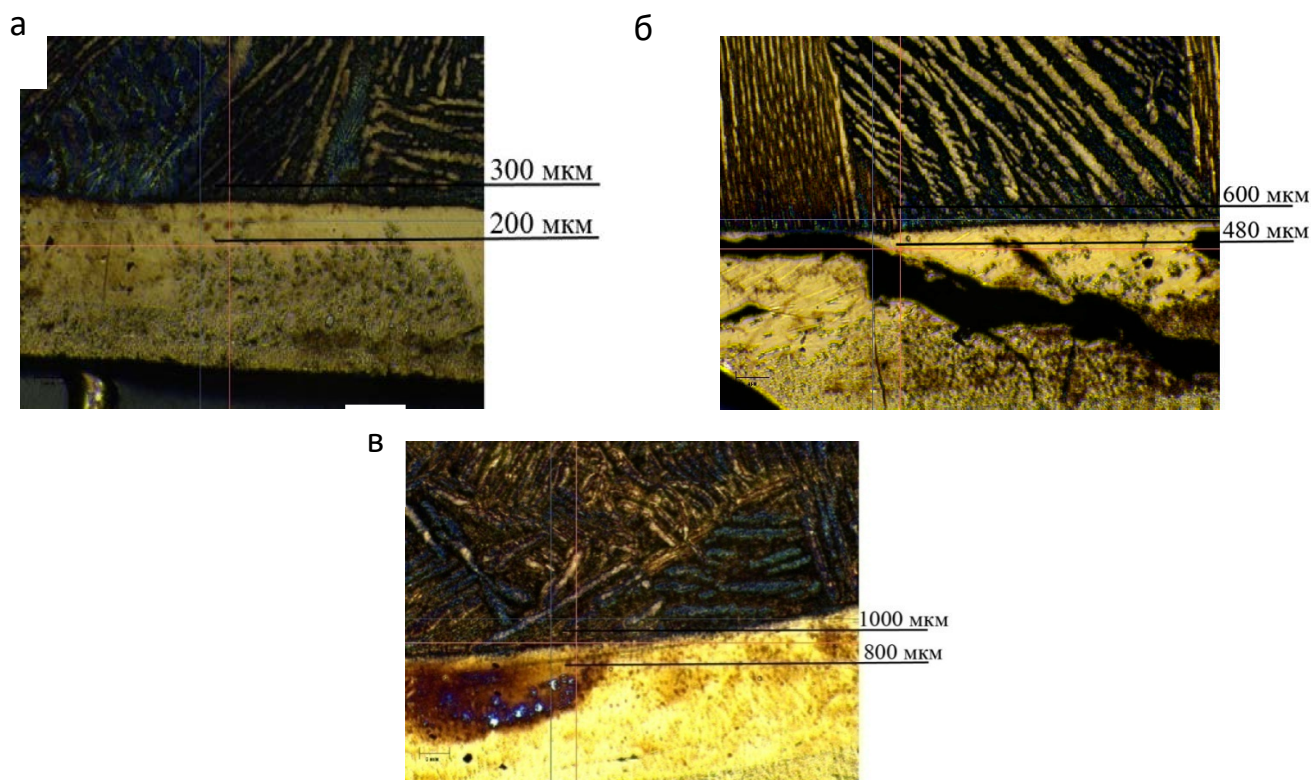


Рисунок 5.8 - Оптические изображения поперечных сколов образцов азотированного титана
a - TiN_30; б - TiN_360; в - TiN_720

В таблице 5.6 приведены величины средних значений нанотвердости и модуля Юнга для полученных материалов в сравнении с литературными данными [108, 109]. В таблице 5.7 приведены величины средних значений микротвердости в сравнении с литературными данными [4, 37].

Таблица 5.6 - Величины средних значений нанотвердости и модуля Юнга

| Материал | Нанотвердость, Н (ГПа) | Модуль Юнга, Е (ГПа) | |
|--------------------------------|------------------------|----------------------|------|
| | | Эксп. | Лит. |
| VN | 20 | 216 | 210 |
| Nb ₄ N ₃ | 22,7 | 208,6 | 227 |
| TiN | 17.7 | 219.3 | 210 |

Таблица 5.7 - Величины средних значений микротвердости

| Материал | Значение микротвердости HV (эксп. данные) | Значение микротвердости HV (лит. данные) |
|--------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| VN | 1470±170 (нагрузка – 100г) | 1520±115 (нагрузка 50гр) |
| Nb ₄ N ₃ | 1830±150 (нагрузка – 100г) | 1740±100 (нагрузка 50гр) |
| TiN | 2020±210 (нагрузка – 100г) | 2050±130 (нагрузка – 100г) |

Результаты исследования нанотвердости позволяют подойти к более глубокому пониманию природы явлений происходящих в получаемых материалах, и более точно прогнозировать их поведение в различных рабочих условиях. Анализ результатов полученных данных по нанотвердости и модулю Юнга позволяет сделать вывод о потенциальной возможности применения компактных нитридов, полученных с использованием окислительного конструирования, в качестве функциональных керамик.

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: Nb_2N , Nb_4N_3 . Выявлен порядок фазовых превращений в ряду $Nb \rightarrow$ твердый раствор $\rightarrow Nb_2N \rightarrow Nb_4N_3$. 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 внутрь 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я, Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука. 1993. 187с.
2. Свойства и получение применение тугоплавких соединений. справ. изд. /под ред. Косолаповой Т. Я. – М. металлургия, 1986. 928 с.
3. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. – William Andrew, 1996.
4. Herr W., Broszeit E. The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings //Surface and Coatings Technology. – 1997. – Т. 97. – №. 1-3. – С. 335-340.
5. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка. 1969. 377 с.
6. Светлов И. Л. и др. Высокотемпературные ниобиевые композиты, упрочненные силицидами ниобия //Журнал функциональных материалов. – 2007. – Т. 1. – №. 2. – С. 48.
7. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир. 1974. 296 с.
8. González-Gutiérrez J., Stringari G. B., Emri I. Powder injection molding of metal and ceramic parts //Some Critical Issues for Injection Molding. – InTech, 2012.
9. Синтез компактных нитридов титана, циркония, гафния. Диссертация. Кузнецов К.Б.. Москва 2011г
10. Солнцев К. А. и др. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики //Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – №. 8. – С. 969-975.
11. Massalski T.B. 'Binary Alloy Phase Diagrams.' , Ohio: ASM Int., Materials Park, 1990
12. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. М.: Metallurgizdat, 1963, 398 с.
13. Самсонов Г. В., Веницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – 1976.
14. Гусев А. И. Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. – 2007.
15. Friederich E., Sittig L., - Z. anorg., Chem., 1925, 143, 293

-
16. Самоснов и др. Анализ тугоплавких соединений , Металлургиздат, М. 1962, 256с
 17. Левинский Ю. В. P—T]-х-диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Кн. 1 //М.: Металлургия. – 1990. – Т. 400.
 18. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, June 2008, Volume 29, Issue 3, p 291Date: 29 Apr 2008
 19. Maeda K., Nishimura N., Domen K. A precursor route to prepare tantalum (V) nitride nanoparticles with enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution under visible light //Applied Catalysis A: General. – 2009. – Т. 370. – №. 1-2. – С. 88-92.
 20. Takata T. et al. Visible-light-driven photocatalytic behavior of tantalum-oxynitride and nitride //Research on Chemical Intermediates. – 2007. – Т. 33. – №. 1-2. – С. 13-25.
 21. Ивановский А. Л. и др. Электронное строение и химическая связь в нестехиометрических тугоплавких соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп //Успехи химии. – 1983. – Т. 52. – №. 5. – С. 705-732.
 22. Андриевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. – Наука, 1977.
 23. Гусев А. И. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. – Наука, 1991.
 24. G. Brauer, K. H. Zapp, Z. Anorg. Allgem. Chem. 1954, 277, 129-139.
 25. N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 1954, 8, 199-203. [09] N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 1954, 8, 199-203.
 26. G. Brauer, K. H. Zapp, Naturwissenschaften 1953, 40, 604.
 27. L. Shi, Z. Yang, L. Chen, Q. Y. Qian, Solid State Comm. 2005, 133, 117.
 28. D. Gerstenberg, C. J. Calbick, J. Appl. Phys. 1964, 35, 402-407.
 29. G. Brauer, E. Mohr, A. Neuhaus, A. Skokan, Monatsh. Chem. 1972, 103, 794.
 30. N. Terao, Jpn. J. Appl. Phys. 1971, 10, 249-259.
 31. A. Y. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine, Eur. J. Inorg. Chem. 2004, 3233.
 32. J. Straehle, Z. Anorg. Allg. Chem. 1973, 402, 47-57.
 33. K. J. Lee, S. H. Yang, USP 20010005612, 2001.

-
34. Saunders N., Miodownik A. P. (ed.). CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide. – Elsevier, 1998. – Т. 1.
 35. Marlo M., Milman V. Density-functional study of bulk and surface properties of titanium nitride using different exchange-correlation functionals //Physical Review B. – 2000. – Т. 62. – №. 4. – С. 2899.
 36. Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые материалы. М.: Металлургия. 1968. 384с.
 37. Самсонов Г. В., Веницкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – 1976.
 38. Косолапова Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. М.: Металлургия. 1986. 928с.
 39. Кингери У. Д. Введение в керамику. – 1967.
 40. Bunshah R., Weissmantel C. Handbook of hard coatings. – 2000.
 41. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В. Азотирование тугоплавких металлов //Металлургия. – 1972. – Т. 160.
 42. Лахтин Ю. М., Арзамасов Б. Н. Химико-термическая обработка металлов. – 1985.
 43. Самсонов Г.В. Анализ тугоплавких соединений. М.: Металлургиздат, 1962, 256 с.
 44. Ивановский А. Л., Губанов В. А., Курмаев Э.З., Швейкин Г. П. Электронное строение и химическая связь в нестехиометрических тугоплавких соединениях на основе переходных металлов IVa, Va подгрупп. // Успехи химии. 1983. Т. 52, № 5. С. 704-742.
 45. Хаган М. Клатратные соединения включения. М.: Мир. 1966. 168 с.
 46. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте //Докл. ан ссср. – 1972. – Т. 206. – №. 4. – С. 905-908.
 47. Toth L. (ed.). Transition metal carbides and nitrides. – Elsevier, 2014.

-
48. Максимов Е. Г. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости. Современное состояние //Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170. – №. 10. – С. 1033-1061.
49. Максимов Е. Г. и др. ф о н о н н ы х ч а с т о т. PACS: 63. 20. Kг, 7 4. 6 2.-с, 7 4. 70. Ад Электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ) и сверхпроводимость в карбидах и нитридах переходных металлов уже давно являются объектом //Письма в ЖЭТФ. – 2008. – Т. 87. – №. 7-8. – С. 507.
50. Савицкий Е.М., Ефимов Ю.В., Михайлов Б.П., Зволинский О.И., Изготовление и свойства композитов на основе сверхпроводящих соединений // Сб. «Физикохимия сверхпроводников», М.:Наука, 1976, с. 65-72.
51. Михайлов Б.П. Направленное формирование микроструктуры сверхпроводников для создания материалов с повышенными функциональными характеристиками. Автореферат. Москва, 2006г.
52. ТУ48-4-373-76 Ванадиевые полосы, предназначенные для изготовления различных узлов, деталей и других целей. Технические условия. Дата введения 1976 г.
53. ГОСТ 16099-80 Ниобий в слитках. Настоящий стандарт распространяется на ниобиевые слитки, предназначенные для изготовления полуфабрикатов, сплавов на основе ниобия и для других целей. Дата введения 1983-01-01
54. ТУ647РК30054230-435-2000 Спецификация для тантала, листа и полосы. Технические условия. Дата введения 2000 г.
55. ГОСТ 19807-91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки (с Изменением N 1). Дата введения 1992-07-01.
56. ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3, с Поправкой). Дата введения 1976-01-01.
57. ТУ2114-005-53373468-2006 Аргон газообразный. Технические условия. Дата введения 2006 г.

-
58. Бецофен С. Я., Плихунов В. В., Ашмарин А. А. Рентгеновская методика оценки остаточных напряжений после формообразующей дробеструйной обработки //Металлы. – 2008. – №. 2. – С. 67-74.
59. ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3). Дата введения 1980-07-01
60. ГОСТ Р51652-2000 Спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Технические условия. Принят и введен в действие 2000-10-23.
61. ГОСТ 2603-79 Реактивы. Ацетон. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3). Дата введения 1980-07-01
62. Московский завод тепловой автоматики. [сайт производителя] <http://www.mzta.ru/> (дата обращения: 05.10.2010)
63. Оборудование для автоматизации. [сайт производителя] <http://www.owen.ru/> (дата обращения: 05.10.2010)
64. База данных ASTM ISDD PDF-2 2004г
65. Русаков А.А. Рентгенография металлов. Учебник для вузов. М., Атомиздат, 1977, 480с.
66. Боуэн Д. К., Таннер Б. К., Шульпина И. Л. Высокорастворяющая рентгеновская дифрактометрия и топография. – СПб : Наука, 2002.
67. Лиопо В. А., Война В. В. Рентгеновская дифрактометрия //Гродно: ГрГУ. – 2003.
68. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.: Учебное пособие для вузов. – 4е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2002. – 360с.
69. Боуэн Д. К., Таннер Б. К., Шульпина И. Л. Высокорастворяющая рентгеновская дифрактометрия и топография. – СПб : Наука, 2002.
70. Бецофен С.Я., Плихунов В.В., Ашмарин А.А.Рентгеновская методика оценки остаточных напряжений после формообразующей дробеструйной обработки. Металлы, 2008, № 2, с. 64 – 74.

-
71. Лоскутов С. В., Золотаревский И. В., Сейдаметов С. В. Комплексное рентгеновское исследование приповерхностного слоя сплава титана с покрытием нитрида титана //Вісник двигунобудування. – 2009. – №. 2.
72. Остапенко Д. С. Применение методов плазменной спектроскопии в силикатном анализе //Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2016. – №. 5 (189).
73. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П. Новые методологические возможности определения механических свойств современных материалов методом автоматического идентифицирования //Наука та інновації. – 2010.
74. Oliver W., Pharr G. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater . Res.- 1992.- V.7.- N6.- P. 1564-1583.
75. Ляпидевская О.Б., Безуглова Е.А.: Учебное пособие.- Бетоны технические требования. Методы испытаний. Сравнительный анализ российских и европейских строительных норм. –М.: МГСУ. 2013г. ISBN: 978-5-7264-0733-3
76. Канаев В.К. Новая технология строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1990.
77. Ekin J. Экспериментальные методы для низкотемпературных измерений: конструкция криостата, свойства материала и испытание критического тока сверхпроводника. - Оксфордская университетская пресса, 2006.
78. Wriedt H.A., Murray I.L. Bull. Alloy Phase Diagrams. – 1987 8 (4). – с. 378
79. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях //Успехи физических наук. – 1998. – Т. 168. – №. 1. – С. 55-83.
80. Штанский Д. В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях //Рос. хим. ж.(Ж. Рос. хим. об-ва им. ДИ Менделеева). – 2002. – Т. 46. – №. 5. – С. 81.
81. Гусев А., Ремпель А. Нанокристаллические материалы. – Litres, 2017.

-
82. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 204. – №. 2. – С. 366-369.
83. Чухломина Л. Н. Синтез нитридов элементов III-VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения // Томск: ТПУ. – 2009.
84. Гусев А. И., Ремпель А. А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. – Наука, 1988.
85. Latella V.A., Gan B.K., Davies K.A., McKenzie D.R., McCulloch D.G. Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics. *Surface & Coatings Technology*, 2006, v. 200, p. 3605 – 3611.
86. Chun-Ying P. et al. Elastic and thermodynamic properties of vanadium nitride under pressure and the effect of metallic bonding on its hardness // *Chinese Physics B*. – 2013. – Т. 23. – №. 2. – С. 026201.
87. Биргер И.А. Остаточные напряжения. М.: МАШГИЗ, 1963, 232 с.
88. Чернышев Г. Н. и др. Остаточные напряжения в деформируемых твердых телах // М.: Машиностроение. – 1996.
89. Металловедение. В 2-х т. Т. II Под общ. ред. В.С. Золотаревского. М.: Издательский Дом МИСиС, 2009, 528 с.
90. Поздеев А. А., Няшин Ю. И., Трусов П. В. Остаточные напряжения: теория и приложения. – 1982.
91. Гусев А.И. Парциальное давление азота стехиометрических и нестехиометрических нитридов титана, ванадия и ниобия и карбонитридов // физика статус solidi (6). - 1998. - Т. 209. - №. 2. - С. 267-286.
92. Арзамасов Б. Н. и др. Материаловедение. – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования" Московский

государственный технический университет имени НЭ Баумана (национальный исследовательский университет)", 2008.

93. Gorelik S. S. Yu. A. Skakov, and LN Rastorguev //X-ray Diffraction and Electron-Optical Analysis. – 2002. – С. 352-356.

94. Пущаровский Д. Ю. Рентгенография минералов //М.: ЗАО «Геоинформмарк. – 2000. – С. 272-280.

95. Lide D. R., Kehiaian H. V. CRC handbook of thermophysical and thermochemical data. – Crc Press, 1994. – Т. 1.

96. Чернявский А.С. Диссертация. Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием., М. 2011, 152с.

97. Yu L. et al. Mechanism and control of the metal-to-insulator transition in rocksalt tantalum nitride //Physical Review B. – 2002. – Т. 65. – №. 24. – С. 245110.

98. Gordon R. G. Recent Advances in the CVD of Metal Nitrides and Oxides //MRS Online Proceedings Library Archive. – 1993. – Т. 335.

99. Toth L. (ред.). Карбиды и нитриды переходных металлов. - Elsevier, 2014.

100. Papaconstantopoulos D. A. et al. Electronic properties of transition-metal nitrides: The group-V and group-VI nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN //Physical Review B. – 1985. – Т. 31. – №. 2. – С. 752.

101. Papaconstantopoulos D. A. et al. Electronic properties of transition-metal nitrides: The group-V and group-VI nitrides VN, NbN, TaN, CrN, MoN, and WN //Physical Review B. – 1985. – Т. 31. – №. 2. – С. 752.

102. Yamanaka S., Hotehama K., Kawaji H. Superconductivity at 25.5 K in electron-doped layered hafnium nitride //Nature. – 1998. – Т. 392. – №. 6676. – С. 580.

103. Gregoryanz E. et al. Synthesis and characterization of a binary noble metal nitride //Nature materials. – 2004. – Т. 3. – №. 5. – С. 294.

104. Де Жен П. Сверхпроводимость металлов и сплавов.-М.: Мир, 1968

105. Chen X. J. et al. Hard superconducting nitrides //Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2005. – Т. 102. – №. 9. – С. 3198-3201.

-
106. Шугуров А. Р., Панин А. В., Оскомов К. В. Особенности определения механических характеристик тонких пленок методом наноиндентирования //Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №. 6. – С. 1007-1012.
107. Головин Ю. И. и др. Определение комплекса механических свойств материалов в нанобъемах методами наноиндентирования //Конденсированные среды и межфазные границы. – 2001. – Т. 3. – №. 2. – С. 122-135.
108. Hernández L. C. et al. Nanohardness and residual stress in TiN coatings //Materials. – 2011. – Т. 4. – №. 5. – С. 929-940.
109. Warren A. W., Guo Y. B., Weaver M. L. The influence of machining induced residual stress and phase transformation on the measurement of subsurface mechanical behavior using nanoindentation //Surface and Coatings Technology. – 2006. – Т. 200. – №. 11. – С. 3459-3467.