

УДК 621.762

О.Б. Згалат-Лозинский¹, А.В. Рагуля¹, Н.В. Дуб²¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680²Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
г. Киев, ул. Автозаводская, 2, Украина, 04074

СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА

Ключевые слова: нанотвердость, нитрид титана, наноструктурный материал

На примере нитрида титана проведена теоретическая оценка связи размера зерен и твердости наноматериалов. Исследованы механические свойства нанокристаллической керамики на основе нитрида титана в диапазоне температур 20–1600 °С.

Как отмечают многие исследователи, одной из основных проблем при получении материала в нанокристаллическом состоянии является проблема выбора метода консолидации [1–8]. Но с достижением нанокристаллического состояния, в котором наблюдается существенное улучшение свойств материала, возникает задача выявления природы этих свойств и их прогнозирования. Если связь между структурой и свойствами полученных наноматериалов объясняется увеличением влияния границ зерен [2–10], то прогнозирование свойств наноматериалов находится еще в стадии развития.

Сегодня существует ряд теорий, объясняющих как рост твердости материала с уменьшением размера зерна, так и ее снижение. При определенном размере зерна в материале (порядка нескольких нанометров) отмечено проявление обратного закона Холла–Петча, т. е. существует максимально достижимое значение твердости материала. При получении же более дисперсных материалов твердость снижается и происходит процесс «смягчения» материала.

На данный момент существует несколько предположений относительно проявления обратного закона. Во-первых, это влияние тройных стыков зерен [11, 12]. Поскольку с уменьшением размера зерен до нанообласти объем тройных стыков существенно возрастает, «смягчение» материала можно приписать именно возрастанию вклада тройных стыков. Тем не менее прогноз, сделанный для некоторых материалов, не подтвердил эти предположения.

Другим фактором, по мнению авторов работы [11], является выведенная зависимость от размера зерен напряжений для активации источников Франка–Рида. Но данная теория требует подтверждения; четких свидетельств существования дислокаций в наноразмерных зернах на ниспадающей ветви твердости пока нет.

© О.Б. ЗГАЛАТ-ЛОЗИНСКИЙ,
А.В. РАГУЛЯ, Н.В. ДУБ, 2010

Третья теория, с помощью которой пытаются объяснить эффект уменьшения твердости в нанобласти, – это теория композиционного материала. Она основывается на предположении о существовании кристаллической матрицы и межкристаллитных пластов [13, 14]. В работе [14] сформулировано, что граница текучести нанокристаллических материалов является суммарным вносом матрицы и межкристаллитных пластов, которые, в свою очередь, линейно связаны с соответствующим модулем сдвига. Фактически эффект «смягчения» материала и в данной работе связан с вероятностью существования в кристалле подвижных дислокаций, что достигается с уменьшением размера зерен. Размеры краевых дислокаций, рассчитанные в работе [14], для меди составляют ~25 нм, для алюминия и никеля ~10 нм, а для железа ~2 нм.

В работе [13] предложен подход к анализу зависимости твердости от размера зерен с использованием правила смесей. Разные характеристики зерна и его границ могут, по мнению авторов, объяснить особые свойства наноматериалов. Возрастающий объем границ зерен при уменьшении их размера – это основной фактор при определении твердости, поскольку границы играют роль барьеров на пути движения дислокаций.

Механические свойства нанокерамики на основе TiN

Существуют общепринятые методы характеристики нанокристаллических материалов, которые позволяют обнаружить взаимосвязь между структурой и свойствами материала. Один из наиболее доступных структурно-чувствительных методов – измерение твердости. В нашем случае полученные материалы характеризовали как на микроуровне (нано- и микротвердость), так и на

макроуровне (макротвердость и трещиностойкость, а также горячая твердость). Объектами исследования были нанокристаллические порошки нитрида титана с удельной поверхностью 33 м²/г (TiN33), а также образцы с защитным покрытием и удельной поверхностью 33 м²/г (TiN33A) и 26 м²/г (TiN26A). В качестве защитного покрытия использовали алкенилсукцинимид (АСИ) [1]. Характеристики исследованных образцов представлены в табл. 1.

Наномеханические испытания для наиболее точной корреляции между размером зерен и свойствами материала были проведены на приборе «Nanoindentor-II» с индентором Берковича при нагрузке 50 мН. Скорость нагрузки 3 мН/с, время выдержки под нагрузкой 10 с. Микротвердость, макротвердость и трещиностойкость определяли с помощью приборов ПМТ-3 и «Micromet-2103».

Влияние размерного эффекта на твердость нитрида титана

Разработка новых подходов на основе известного соотношения Холла–Петча к оценке твердости наноматериалов позволяет сделать прогноз достижения максимальной твердости в материале в зависимости от размера зерен [15]. С переходом материала в нанокристаллическое состояние существенно возрастает объем границ зерен. В таком случае общая твердость будет определяться правилом смесей с учетом вклада зерен и их границ (уравнение 1), в то время как расчет твердости зерен (уравнение 2) и границ зерен (уравнение 3) проводится в соответствии с традиционным соотношением Холла–Петча:

$$H = H_3 \cdot (1 - f) + H_{гз} \cdot f \tag{1}$$

$$H_3 = H_{0c} + k_3 \cdot d^{-1/2} \tag{2}$$

Таблица 1. Характеристики нанопорошков нитрида титана

Порошок	Размер кристаллитов, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Параметр решетки, Å	Содержание кислорода, вес. %	Содержание азота, вес. %
TiN33	15	33	4,233±0,001	3,8	20,3
TiN33A	15	33	4,241 ± 0,001	1,8	19,8
TiN26A	45	26	4,244 ± 0,001	1,8	19,2

$$H_{гз} = H_{0гз} + k_{гз} \cdot d^{-1/2} \quad (3)$$

где $H_{0гз}$ и $H_{0с}$ – соответственно твердость зерна и границы зерна, f – объем границ зерен в материале, d – размер зерна.

Допуская, что зерна имеют тетракайдекаэдрическую конфигурацию, и вводя логарифмическую корреляцию между коэффициентами k_3 и $k_{гз}$, общую твердость материала можно рассчитать по уравнению (4):

$$H = H_{0зерен} + k_{зерен} \cdot \left[\frac{(d-\delta)^3}{d^3} + \frac{d^3 - (d-\delta)^3}{d^3} \cdot \left(\frac{\ln \frac{\vartheta \cdot d}{r_0}}{\ln \frac{\vartheta \cdot d_c}{r_0}} \right) \right] \cdot d^{-1/2} \quad (4)$$

где δ – толщина границ зерен, ϑ – числовой фактор ($\vartheta < 1$), d_c – критический размер зерен, допускающий существование сосредоточения дислокаций, r_0 – радиус ядра дислокации.

Величины, которые использовались в расчетах твердости нитрида титана в зависимости от размера зерен, были следующими: числовой фактор $\vartheta = 0,02$ [13]; толщина границы зерен $\delta \geq 0,8$ нм рассчитана с помощью микрофотографий границ зерен нитрида титана (рис. 1); критический размер зерен, допускающий существование сосредоточения дислокаций и соответствующий максимальному значению твердости, $d_c = 10$ нм (опре-

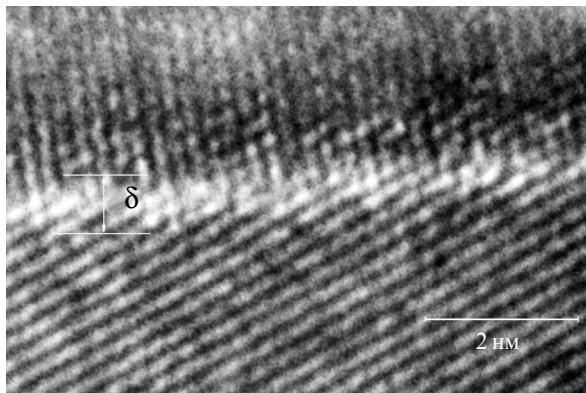


Рис. 1. Границы зерен в спеченном нитриде титана (средний размер зерна ~50 нм)

делен из уравнения 5); радиус ядра дислокации $r_0 = 0,27$ нм.

$$d_c = \frac{G \cdot b}{(1-\nu) \cdot H} \quad (5)$$

где G – модуль сдвига, b – вектор Бюргерса, ν – коэффициент Пуассона, H – твердость [16–18].

Максимум твердости нитрида титана, согласно расчету, достигается при значениях размера зерен ~10 нм, что совпадает с критическим размером, допускающим существование сосредоточения дислокаций в нитриде титана (рис. 2). Расчет хорошо совпадает с экспериментальными данными для спеченной керамики из нитрида титана (размер зерен от 20–30 нм до нескольких микрометров). Но при переходе через максимум твердости ($d_c = 10$ нм) и при дальнейшем уменьшении зерен твердость снижается, что может быть проявлением механизма «запирания» дислокаций на границах зерен. Данная гипотеза пока не подтверждена, поскольку нет доказательств существования дислокаций в зернах нитрида титана размером менее 30 нм. Также, учитывая возрастание объема границ зерен при переходе через критический размер зерен,

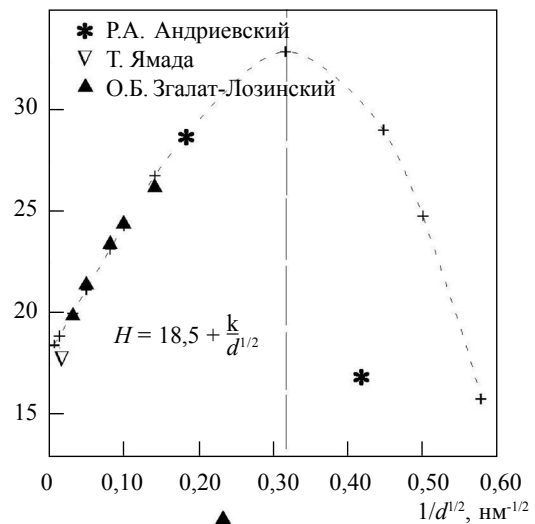


Рис. 2. Зависимость твердости нитрида титана от размера зерен: (+) – теоретические значения (расчет по формуле 4); (▲, ▽, *) – экспериментальные значения [1, 7, 9]

следует обратить внимание на проблему «чистоты» границ зерен. Тот факт, что известные экспериментальные данные для тонких пленок нитрида титана с размером зерен менее 10 нм оказались даже ниже прогнозируемых, можно объяснить образованием оксидов титана на границе зерен.

Влияние температуры спекания на механические свойства нанокерамики на основе нитрида титана

Оценка взаимосвязи микроструктуры и механических свойств (твердости, модуля Юнга и трещиностойкости) была проведена как функция размера зерна и пористости спеченных образцов. Образцы были спечены при температуре 1200, 1300, 1400, 1500 и 1600 °С (скорость нагрева 930 °С/ч) в вакуумном dilatометре (~10⁻⁵ мм рт. ст.). Все значения механических свойств возрастали с уменьшением пористости (рис. 3–5).

Лучшие механические свойства были достигнуты при температуре 1400 °С (табл. 2). Дальнейшее уменьшение твердости можно объяснить аномальным возрастанием размера зерен до 200 нм при минимальной пористости. Проанализировав эти данные, можно прийти к заключению, что твердость как структурно-чувствительная величина проходит через максимум при минимальном размере зерен и пористости <5%.

Средняя пористость в спеченном при 1400 °С образце составляла 9%, а размер зерна – 80 нм. Все измеренные механические свойства нано-

зеренной керамики, спеченной при 1400 °С, были близки по значениям к керамике с субмикронным и микронным размером зерен, что можно объяснить высокой пористостью полученного материала. Дальнейшее возрастание температуры спекания позволяет уменьшить пористость до 1–2%, но в то же время приводит к ухудшению механических свойств. Это в значительной мере связано с высокой скоростью роста зерен при температурах выше 1400 °С.

Исследования по индентированию нанокристаллических материалов с разной плотностью выявили, что пористый наноструктурный материал в условиях деформации показывает частичное уплотнение, которое может быть результатом поворота и внедрения зерен в поры. От-

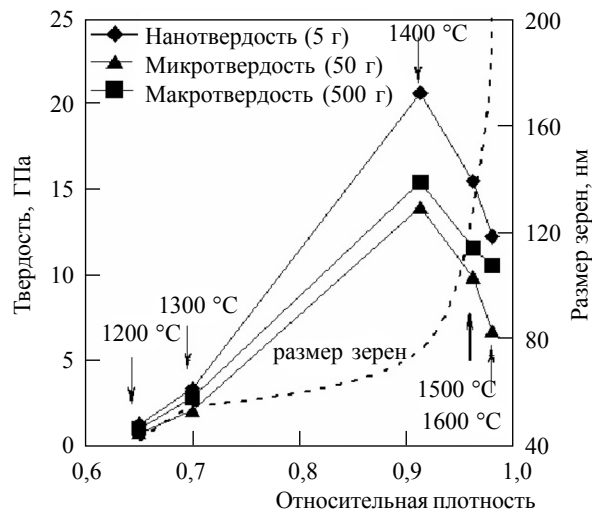


Рис. 3. Твердость нитрида титана как функция размера зерен и плотности

Таблица 2. Свойства нитрида титана, спеченного со скоростью нагрева 930 °С/ч

Температура спекания, °С	Относительная плотность	Размер зерен, нм	Нано-твердость 5 г, ГПа	Микро-твердость 50 г, ГПа	Макро-твердость 500 г, ГПа	E, ГПа	K _{IC} , МПа*м ^{0,5}
1200	0,65	42	1,3±0,2	0,8±0,1	1,1±0,1	52±3	0,9±0,3
1300	0,70	55	3,4±0,2	2,1±0,2	3,0±0,1	109±4	1,2±0,1
1400	0,91	76	20,6±0,9	14,0±1,6	15±1,0	379±12	2,6±0,3
1500	0,96	127	15,5±1,8	9,9±0,6	11,6±0,6	356±28	2,4
1600	0,98	200	12,2±0,2	6,7±0,9	10,6±1,2	333±34	–
Монокристалл	–	–	23,6±1,4	–	–	422±17	–

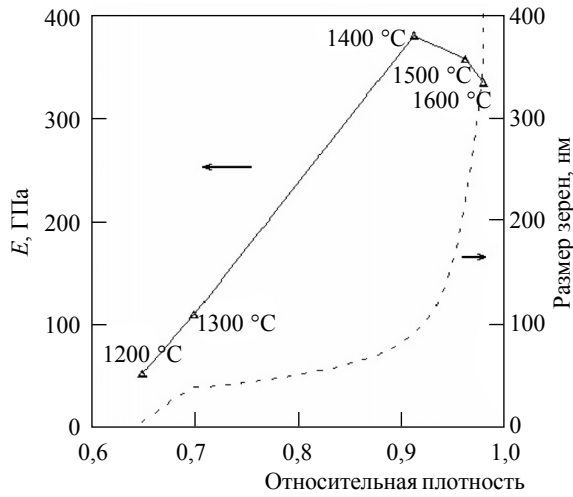


Рис. 4. Модуль упругости нитрида титана как функция плотности и размера зерен

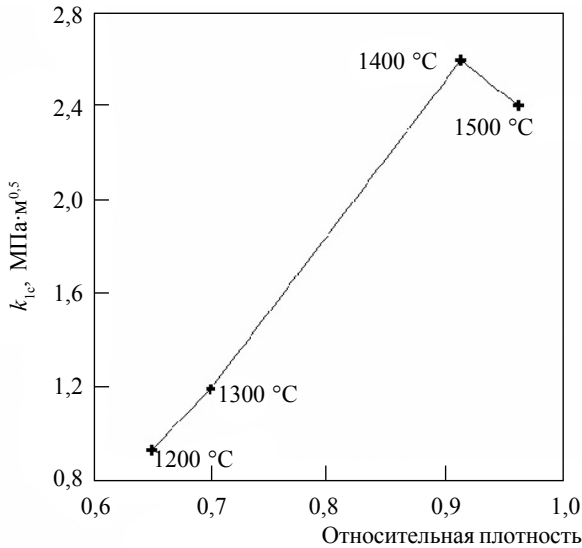


Рис. 5. Зависимость трещиностойкости нитрида титана от плотности

носительное изменение нагрузки по глубине индентирования было рассчитано как $(h - h_0)/h_0$, где h_0 – глубина начального отпечатка (рис. 6б). Глубину начального отпечатка h_0 находили интерполяцией кривой разгрузки на нулевую нагрузку. На рис. 6 показан по данным наноиндентирования феномен точки течения на границе между эластичной и пластической деформацией

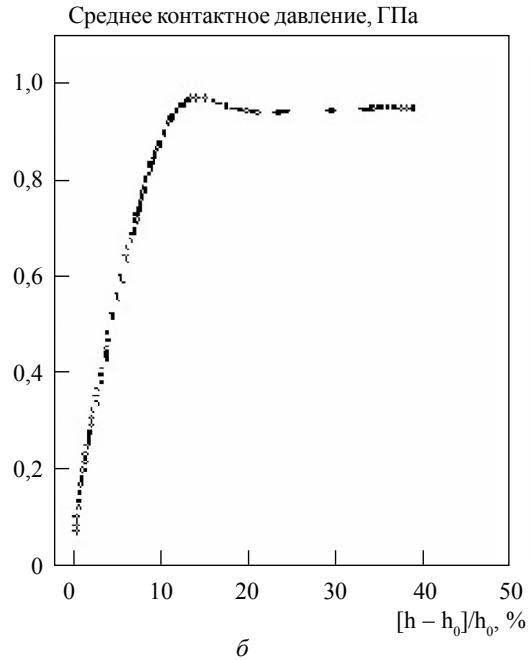
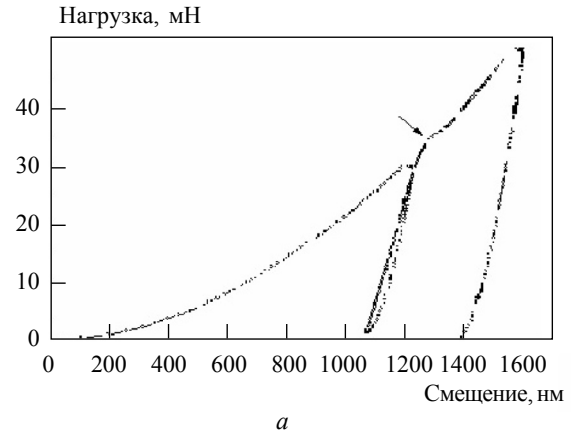


Рис. 6. Нанокристаллическая керамика нитрида титана, спеченная при 1200 °C со скоростью нагрева 930 °C/ч: кривая нагрузки–смещения (а); деформационная кривая (б)

для образца, спеченного при 1200 °C (табл. 2). Пористость образца составила 35%. Один из возможных механизмов упрочнения пористых тел – уплотнение под высоким давлением в области индентирования. В образце, спеченном при 1300 °C (более плотный образец), спад течения слабее, а в образце, спеченном при 1400 °C, он отсутствует (рис. 7).

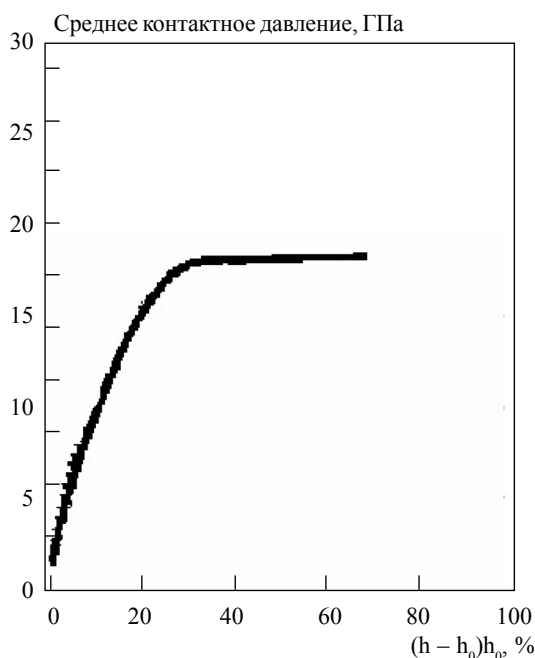


Рис. 7. Деформационная кривая для TiN нанокристаллической керамики, спеченной при 1400 °С со скоростью нагрева 930 °С/ч

Характеристики образцов на основе нитрида титана, полученных спеканием с контролируемой скоростью уплотнения

Ранее было показано, что основное преимущество спекания нитрида титана с контролируемой скоростью уплотнения – это возможность существенного снижения температуры спекания с 1400 до 1100 °С для некоторых видов нанопорошка нитрида титана [1]. Так, для порошка TiN33 при этой температуре спекания мы достигаем конечной пористости 2% при размере зерен 30–40 нм. Механические свойства такой нанозеренной керами-

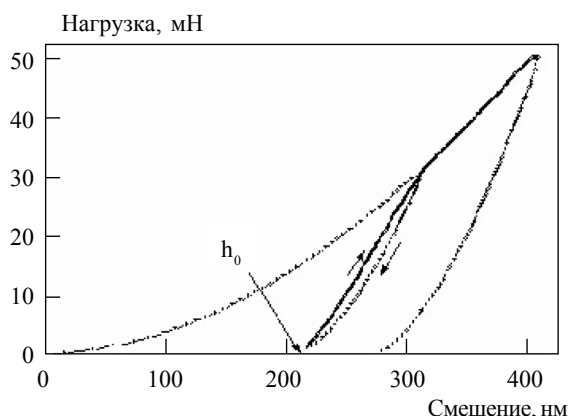


Рис. 8. Кривая нагрузки–смещения для двухциклового эксперимента индентирования TiN33. На первом цикле нагрузки был сформирован отпечаток, на втором – получена кривая разгрузки

ки близки к характеристикам монокристалла нитрида титана или превосходят их (табл. 3). Но очевидно, что главным недостатком этого материала является неомогенность незащищенного нанопорошка TiN33, связанная с образованием оксидных и оксинитридных фаз, которая проявляется при измерении механических свойств.

Кривая, из которой рассчитывали данные по наноиндентированию для TiN33 (см. табл. 2) при двухцикловой нагрузке, приведена на рис. 8. Начальный отпечаток составил около 190 нм по глубине при первом цикле нагрузки с пиковым весом 30 мН. Разгрузку остановили при 1,5 мН. Затем без сдвига индентор был перегружен до 50 мН. Обнаружено, что упругая нагрузка наблюдается до 30 мН.

Но при повторной нагрузке свыше 30 мН снова начинается пластическая деформация места индентирования.

Таблица 3. Нанопорошок TiN33, обработанный в водороде и спеченный при разных температурах

Номер образца	Температура спекания, °С	Относительная плотность	Размер зерен, нм	Нанотвердость, ГПа	E, ГПа
1	1090	0,88	35	15,1±1,8	285±26
2	1150	0,94	40	23,3±2,5	442±15
3	1360	0,98	50	23,8±6,8	435±73
Монокристалл	–	–	–	23,6±1,4	422±17

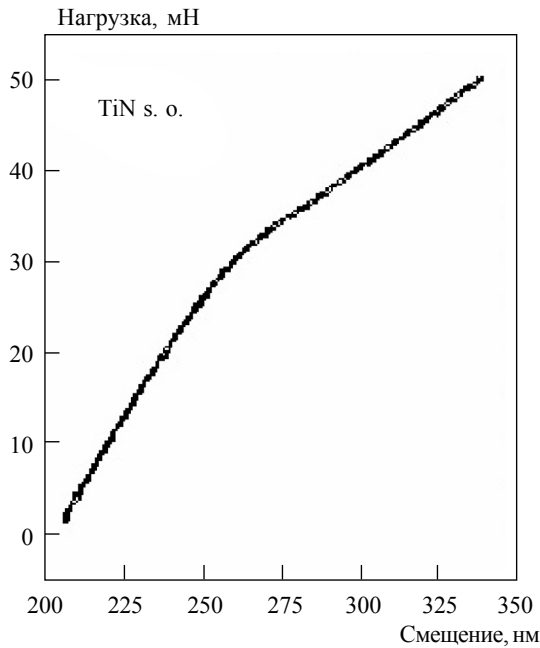


Рис. 9. Кривая нагрузки–смещения, полученная вычитанием эластичного отпечатка из данных о смещении

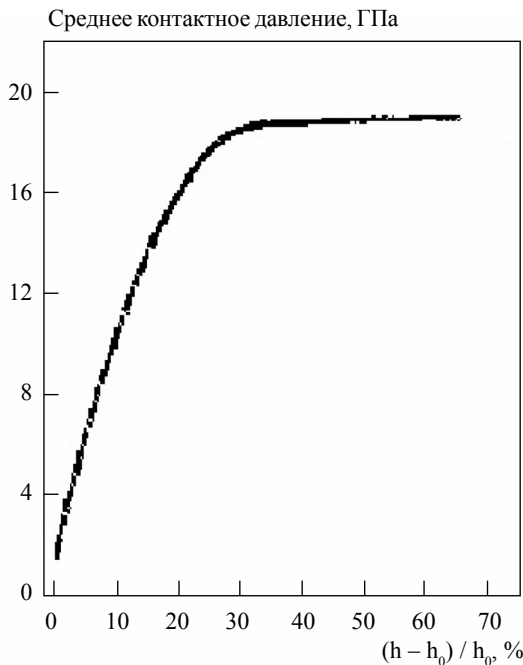


Рис. 10. Зависимость среднего контактного давления от глубины отпечатка для нанокристаллического TiN

Используя данные по разгрузке отпечатка, рассчитали деформационные кривые при данном нагружении (рис. 9). Среднее контактное давление использовали для расчета напряжений.

Кривая деформации в точке нагрузки состоит из двух частей (рис. 10). Первая часть – эластичная нагрузка под индентором. Наклон эластичной части деформационной кривой пропорционален уменьшению модуля. Вторая часть деформационной кривой характеризует сопротивление пластической деформации под нагрузкой. Обнаружена зависимость твердости от нагрузки в области от 30 до 50 мН. Такая деформационная кривая не зависит от глубины отпечатка и характеризует механические свойства под нагрузкой. Последняя точка кривой деформации – это твердость при пиковой нагрузке. Отличие деформаций в точке нагрузки от деформаций при одноосном растяжении состоит в том, что пластическая деформация материала под индентором постоянна при разных нагрузках. Она зависит только от формы и для индентора Берковича составляет 9,7%. Для региона пластической деформации глубина отпечатка TiN возрастает монотонно с нагрузкой (рис. 8) и не воспроизводится на кривой разгрузки. При увеличении нагрузки глубина отпечатка возрастает, но давление в нем остается постоянным (рис. 10).

Для получения информации о поведении нанокристаллических материалов на основе нитрида титана в условиях повышенных температур было отобрано два образца TiN33 и TiN33A со сходными характеристиками (твердости, плотности и размера зерен), а также один образец спеченного порошка нитрида титана (TiN1000) с размером зерен ~1 мкм. Был проведен тест на горячую твердость в температурном диапазоне от 20 до 900 °С при нагрузке 200 г в вакууме (10–3 мм рт. ст.). Зависимость твердости от температуры для нитрида титана приведена на рис. 11.

Снижение твердости с ростом температуры нанокерамики TiN33 и TiN33A начинается при низких температурах и протекает довольно интенсивно вплоть до 900 °С. Для материала TiN33 наблюдается постепенный спад твердости, что свя-

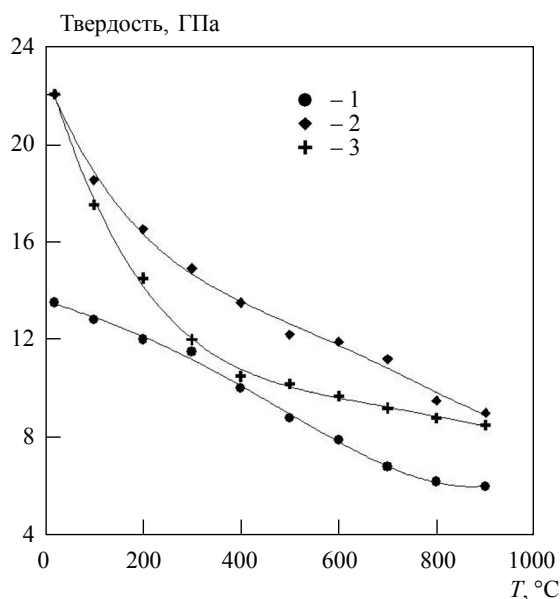


Рис. 11. Температурная зависимость твердости образцов нитрида титана: 1 – TiN1000 (размер зерен 1 мкм, плотность ~94%), 2 – TiN33 (размер зерен 50–70 нм, плотность ~98%), 3 – TiN33A (размер зерен ~50 нм, плотность ~98%)

зано с существованием оксидов и оксинитридов в материале [1]. Керамика на основе TiN33A проявляет интенсивный спад твердости до температуры 400 °C, когда на поверхности формируется оксидная пленка, при дальнейшем нагревании твердость начинает выходить на величину в 9–10 ГПа. Материал TiN1000 демонстрирует монотонное снижение твердости до 6 ГПа с ростом температуры до 700 °C, после чего твердость остается стабильной до 1000 °C. Стабилизация значений твердости материала при высоких температурах связана с образованием пленки оксида титана на поверхности исследуемого образца.

Подытоживая полученные результаты для наноструктурных материалов на основе нитрида титана, нужно еще раз отметить, что основным фактором, который существенно влияет на механические свойства нанокристаллической керамики, является чистота полученного материала. В нашем случае использование технологии защиты нанокристаллических порошков от окисления наряду с предшествующей спека-

нию обработкой позволяет существенно снизить содержание кислорода в конечном продукте до 1–2 вес.% [19]. В таком материале не происходит образование оксидных фаз, и в результате мы получаем «чистую» керамику. Для данного материала можно проводить непосредственную оценку взаимосвязи свойства – размер зерен.

Однородность полученных образцов дает возможность говорить о проявлениях размерного эффекта в спеченной керамике, а не о влиянии дополнительно сформированных фаз.

Выводы

На примере нитрида титана проведена теоретическая оценка взаимосвязи размера зерен и твердости наноматериалов. Показано, что максимальная твердость для TiN достигается при размере зерен 10 нм. Полученные данные свидетельствуют о перспективности разработки новых технологий спекания, которые позволяют получить керамику с малым размером зерен для достижения оптимальных свойств материала. Впервые благодаря использованию методики спекания с контролируемой скоростью уплотнения был получен плотный нитрид титана с размером зерен менее 50 нм и низким содержанием кислорода, который демонстрировал чрезвычайно высокие показатели твердости – $26,8 \pm 2,47$, что непосредственно связано с проявлением размерного эффекта. На основе данных по наноиндентированию можно судить о квазипластичности наноматериалов под индентором при условии наличия остаточной пористости более 5%. Полученные данные по горячей твердости нанокристаллических материалов на основе нитрида титана в сравнении с материалами, размер зерен которых превышает 1 мкм, показывают, что нанокристаллическая керамика на основе нитрида титана при повышенной температуре более стойкая.

На прикладі нітриду титану здійснено теоретичну оцінку зв'язку розміру зерен і твердості наноматеріалів. Досліджено механічні властивості нанокристалічної кераміки на основі нітриду титану в діапазоні температур 20–1600 °C.

Ключові слова: нанотвердість, нітрид титану, наноструктурний матеріал

On the example of titanium nitride the theoretical estimation of grains size – hardness relationship for nanomaterials has been revealed. Mechanical properties of TiN-based nanocrystalline ceramics in the temperatures range of 20–1600 °C were investigated.

Key words: *nanohardness, titanium nitrid, nanostructured materials*

1. *Спекание* нанокристаллических порошков тугоплавких соединений Ч. II. Неизотермическое спекание нанокристаллических порошков нитрида титана / Згалаг-Лозинский О.Б., Буланов В.Н., Тимофеева И.И. и др. // Порошковая металлургия. – 2001. – № 11–12. – С. 40–50.
2. *Gleiter H.* Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // *Acta Materialia*. – 2000. – **48**, N 1. – P. 1–31.
3. *Mayo M.J.* Processing of nanocrystalline ceramics from ultrafine particles // *International materials reviews*. – 1996. – **41**, N 3. – P. 85–114.
4. *Valiev R.Z., Islamgaliev R.K., Alexandrov I.V.* Bulk nanostructured materials from severe plastic deformations // *Progress in materials science*. – 2000. – N 45. – P. 103–189.
5. *On the processing of nanocrystalline and nanocomposite ceramics* / H.B. Kear, J. Golaizzi, W.E. Mayo, S.-C. Liao // *Scripta materialia*. – 2001. – **44**. – P. 2065–2068.
6. *Андриевский Р.А., Глезер А.М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // *Физика металлов и металловедение*. – 1999. – **88**, № 1. – С. 50–73.
7. *Андриевский Р. А., Глезер А.М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. Ч. II. Механические и физические свойства // *Физика металлов и металловедение*. – 2000. – **89**, № 1. – С. 91–112.
8. *Andrievski R.A., Glezer A.M.* Size effect in properties of nanomaterials // *Scripta materialia*. – 2001. – **44**. – P. 1621–1624.
9. *Vassen R., Stover D.* Processing and properties of nanophase ceramics // *J. of materials processing technology*. – 1999. – **92–93**. – P.77–84.
10. *Андриевский Р.А.* Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // *Успехи химии*. – 1994. – **63**, № 5. – С. 431–448.
11. *Takeuchi S.* The mechanism of inverse Hall–Petch relation of nanocrystals // *Scripta materialia*. – 2001. – **44**. – P. 1483–1487.
12. *Palumbo G., Thorpe S. J., Aust K.T.* On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials // *Scripta Metall.* – 1990. – **24**. – P. 1347–1350.
13. *Konstantinidis D.A, Aifantis E.C.* On the anomalous hardness of nanocrystalline materials // *Nanostructured materials*. – 1998. – **7**, N 10. – P. 1111–1118.
14. *Size effect of dislocation stability in nanocrystals* / Gryaznov V.G., Polonsky I.A., Romanov A.E., Trusov L.I. // *Phys. Rev. B*. – 1991. – **44**. – P. 42–46.
15. *Johnson D.L.* Ultra Rapid Sintering / Sintering and Heterogeneous Catalysis (G.C. Kuczynski, A.E. Miller, G.A. Sargent, eds.), Plenum Publ. Corp. – New-York, 1984. – P. 243–252.
16. *Андриевский А.Р., Стивак И.И.* Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справочник. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 367 с.
17. *Самсонов Г.В., Портной К.И.* Сплавы на основе тугоплавких соединений. – М.: Оборонгиз, 1961. – 303 с.
18. *Особо тугоплавкие элементы и соединения: Справочник* / Р.Б. Котельников, С.Н. Башлыков, З.Г. Галиакбаров, А.И. Каштанов. – М.: Металлургия, 1969. – 370 с.
19. *Спекание* нанокристаллических порошков тугоплавких соединений. Ч. I. Хранение и предварительная обработка нанокристаллических порошков нитрида титана / Згалаг-Лозинский О.Б., Рагуля А.В., Скороход В.В. и др. // Порошковая металлургия. – 2001. – № 9–10. – С. 34–41.