

УДК 621.762.541.128

**А.И. Быков, С.Ф. Коричев, Л.А. Клочков, А.В. Рагуля**

Институт проблем материаловедения НАН Украины им. И.Н. Францевича

## ОСОБЕННОСТИ БАРИЧЕСКОЙ ПРЕДОБРАБОТКИ И ЕЕ РОЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ НАНОКОМПОЗИТА $TiN-TiV_2$ ПРИ СПЕКАНИИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

**Ключевые слова:** высокие давления, нитрид титана, нанопорошок, фазообразование

*Проанализирован процесс консолидации порошкового пористого тела из нанокристаллического нитрида титана в поле постоянных квазигидростатических сжимающих высоких напряжений; результаты сравнивались с данными для микроструктурного образца, полученного в тех же условиях. Рассмотрено влияние вакуумирования при барической предобработке на особенности фазообразования в нанокompозите.*

### Введение

Повышение физико-механических свойств керамики на основе тугоплавких боридов и нитридов может достигаться использованием исходных наноразмерных порошков [1–3]. Однако уменьшение размеров частиц увеличивает удельную поверхность порошков и вместе с тем количество сорбированных веществ и оксидов. Эти вещества при нагреве пористого тела в процессе спекания вызывают конкурирующие эффекты. На основе оксидов может создаваться жидкая фаза, способствующая уплотнению материала, а образующаяся газовая фаза затрудняет процесс консолидации. Негативное действие сорбированного кислорода и его соединений на свойства спеченного материала может проявляться в процессах окисления, которые в определенных условиях приводят к деградации физико-механических свойств спеченной нанокристаллической керамики. Изменение фазового состава материала в связи с окислением исходных соединений может происходить в течение нескольких минут при температуре в области 1200–1600 °С [4].

Высокие квазигидростатические давления величиной до 5 ГПа позволяют в условиях деформационного воздействия при комнатной температуре получить порошковую заготовку с плотностью до 85% и равномерным распределением плотности по объему благодаря преобладающей гидростатической компоненте поля сжимающих напряжений. При определенном уровне напряжений сжатия, превышающем прочность поликристаллического материала, обеспечивается уплотнение пористого тела с высокой скоростью и в течение 3–7 с формируется высокоплотное тело. Та-

© А.И. БЫКОВ, С.Ф. КОРИЧЕВ,  
Л.А. КЛОЧКОВ, А.В. РАГУЛЯ, 2010

кая заготовка, содержащая дефектный деформированный материал, эффективно спекается при последующем нагревании в процессе спекания. Для подготовки порошкового тела к спеканию при высоких давлениях применяется барическая предобработка, заключающаяся в обжати порошкового брикета при высоком квазигидростатическом давлении [5]. Это воздействие может приводить к сближению частиц до расстояний атомного взаимодействия и проявлению соответствующих этой ситуации физико-химических эффектов. Вакуумирование исходного порошкового брикета в процессе барической предобработки может играть положительную роль при последующем спекании материала в условиях высоких давлений, изменяя состав и количество газовой фазы в рабочем объеме камеры высокого давления. В настоящей работе рассмотрены кинетические особенности барической предобработки нанокристаллического нитрида титана и влияние способа ее проведения на формирование структуры и свойств нанокомпозита  $\text{TiN-TiB}_2$  в условиях высоких давлений.

### Материалы и методы

Исследование влияния барической предобработки на процесс консолидации нанопорошка нитрида титана при постоянном оптимальном давлении [2] проведено в сравнении с процессом, происходящим при обработке давлением порошка с размером частиц 40–60 мкм. Нанопорошок  $\text{TiN}$  плазмохимического синтеза был поставлен фирмой «Plasma & Ceramic Technologies Ltd» (Латвия), а микронный порошок был произведен Донецким заводом химических реактивов (Украина). Сформованные из порошков брикеты выдерживали под постоянным давлением 3 ГПа разное время в пределах от 10 до 600 с. Полученные образцы исследовали рентгеновскими методами с помощью дифрактометра ДРОН-3М. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, который еще называют методом Архимеда.

Образцы керамики были спечены при давлении 3 ГПа в температурном интервале 1300–1600 °С из нанопорошков, полученных из предварительно обжатых вакуумированных при  $2,5 \times 10^{-3}$  мм рт. ст. (серия 1) и обработанных на воздухе (серия 2) брикетов [6]. Время спекания было постоянным и составляло 180 с. Исходный нанопорошок состава 80% $\text{TiN}$ –20% $\text{TiB}_2$  также произведен методом плазмохимического синтеза. Содержание кислорода в исходном порошке по данным химического анализа составляло 4,6 масс.%. Качественный и количественный элементный анализ спеченных образцов выполнен с помощью микроанализатора производства фирмы «Jeol» (Япония).

### Результаты и их обсуждение

Процесс консолидации порошкового нитрида титана в поле высокого квазигидростатического давления 3 ГПа проанализирован путем рассмотрения эволюции параметров субструктуры компактов, получаемых после выдержки порошка под постоянным давлением. Изменение среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР), определенного методом аппроксимации по уширению дифракционных пиков, отражает процессы как дробления, так и консолидации частиц при сближении, относительном повороте и проскальзывании. В то же время изменение микроискажений кристаллической решетки характеризует релаксационные процессы при разрушении частиц и запасенную энергию кристаллов при пластических деформациях [7].

Полученные зависимости параметров субструктуры нанокристаллического нитрида титана от времени барического воздействия, представленные на рис. 1, свидетельствуют о прохождении в пористом теле сложных деформационных процессов. В начальной стадии процесса уплотнения порошка происходят процессы дробления, что отражается в уменьшении среднего размера ОКР и в релаксации микронапряжений. Последующие деформационные процессы, протекающие при увеличении выдержки, приводят к росту размеров ОКР, что вызывает некоторый рост микроискажений крис-

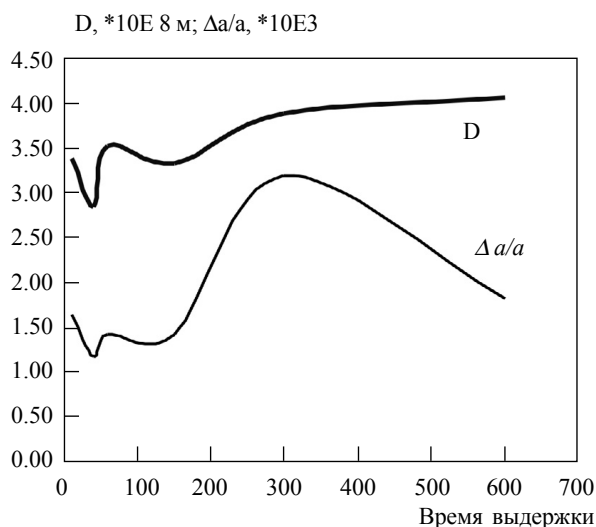


Рис. 1. Зависимость размеров областей когерентного рассеяния ( $D$ ) и микроискажений кристаллической решетки ( $\Delta a/a$ ) для нанопорошка нитрида титана от времени выдержки под давлением 3 ГПа

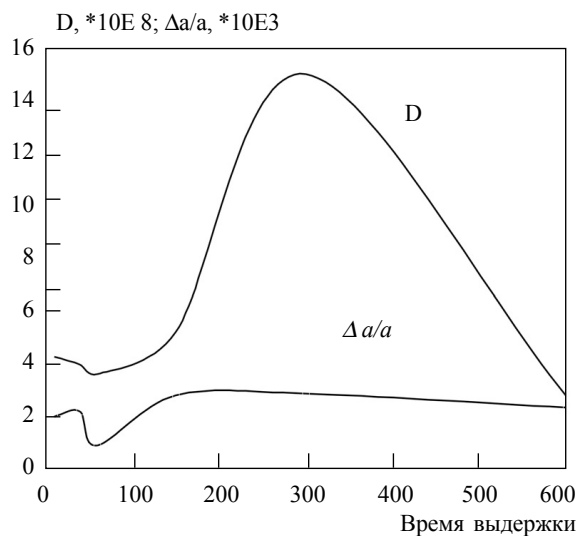


Рис. 2. Зависимость размеров областей когерентного рассеяния ( $D$ ) и микроискажений кристаллической решетки ( $\Delta a/a$ ) для порошка нитрида титана с размером частиц 40–60 мкм от времени выдержки под давлением 3 ГПа

таллической решетки нитрида титана. Незначительный рост микроискажений на этом этапе консолидации порошкового тела может объяс-

няться тем, что сжатие брикета происходит в основном за счет относительных поворотов и сдвигов частиц без их существенной деформации. При дальнейшем увеличении времени барической обработки наблюдается следующий этап дробления с незначительным уменьшением размеров ОКР и, соответственно, небольшим изменением величины микроискажений. Деформационные процессы этого этапа уплотнения, происходящего в течение 150 с, позволяют получить уплотненный брикет с низким уровнем микронапряжений и близким к минимальному средним размером кристаллитов (ОКР). Барическая предобработка во временном интервале 150–600 с не позволяет осуществить третий этап уплотнения. При этих режимах монотонно растет средний размер кристаллитов. Микроискажения кристаллической решетки также растут, а при  $\tau > 300$  с снижаются, но остаются более высокими по сравнению с микроискажениями в компактных материалах, полученных при  $\tau = 150$  с.

Описанные процессы отличны от процессов, протекающих при барической обработке микронных порошков (рис. 2).

Ярким отличием характеристик субструктур компактных материалов на основе используемых порошков нитрида титана являются меньшие значения в нанопорошках уровней размеров ОКР. Так, средний размер ОКР в компактах на основе нанопорошка не превышает 40 нм, в то время как в компактных телах на основе микронных порошков средний размер кристаллитов достигает 80–100 нм.

Полученные данные позволяют сделать вывод о наличии одного этапа дробления частиц при выдержке микронного порошка под постоянным давлением 3 ГПа. Уменьшение среднего размера ОКР и соответствующее изменение микроискажений наблюдается в материалах, консолидированных в течение 60 с.

Описанные эффекты являются основой формирования плотного тела при барической обработке (рис. 3). Прохождение процессов интенсивного деформирования пористого порошкового тела, которое сопровождается релаксационными процессами и соответствующим снижени-

ем микронапряжений, приводит к снижению упругих деформаций в компактном материале и формирует тело с высокой плотностью. Максимум на кривой зависимости плотности обуславливается наличием высоких упругих напряжений, возникающих в компактах на основе нанопорошка при времени обработки, превышающем 200 с, а в компактах на основе микропорошка – превышающем 60 с.

Описанная барическая предобработка в сочетании с последующим спеканием при высоком давлении использована для получения нанозеренной керамики состава  $80\%TiN-20\%TiB_2$ . Рентгеновский фазовый анализ спеченных материалов подтверждает данные по составу исходного порошка и сертификат фирмы-производителя. Основной фазой в спеченной керамике является нитрид титана. Микроструктура материалов, спеченных при температуре до  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , демонстрирует наличие крупных образований нитрида титана (3–5 мкм) в нанозеренной матрице. При температурах спекания  $1500-1600\text{ }^\circ\text{C}$  указанные зерна могут изменять состав путем замещения атомов азота атомами бора. Из данных химического анализа исходного нанопорошка следует, что он содержит 4,6 масс.% связанного кислорода.

Количественный элементный анализ зерен нитрида титана в материале, спеченном при температуре  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  из вакуумированного порошка, показал следующий состав: 1,1–6,1 ат.% В; 44,8–48,8 ат.% N; 7,6–11,1 ат.% O; 37,6–41,8 ат.% Ti. В материале, спеченном при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 мин содержание кислорода фиксируется на уровне 24 ат.%. Вместе с тем количественный элементный анализ показал, что зерна нитрида титана в нанокompозитах, полученных спеканием в температурном интервале  $1400-1500\text{ }^\circ\text{C}$ , могут иметь состав 2,4–7,4 ат.% В; 53,1–58,4 ат.% N; 38,6–39,6 ат.% Ti. Из этого следует, что при изучении структуры спеченной керамики необходимо рассматривать возможность замещения атомов азота в неметаллической подрешетке нитрида титана атомами кислорода и бора. Таким образом, в изучаемых нанокompозитах может присутствовать как нитрид, так и оксинитрид титана. Наличие оксинитрида титана в композиционном материале вместо нитрида может служить причиной повышения твердости керамики. Микротвердость поликристаллического материала на основе нитрида титана находится в области 20 ГПа [8], а микротвердость оксинитрида – 26 ГПа [9].



Рис. 3. Зависимость плотности порошкового тела на основе нитрида титана от времени барической обработки при постоянном давлении 3 ГПа: *а* – порошок с размером частиц 40–60 мкм; *б* – нанопорошок

Систематическое рассмотрение структуры тугоплавких соединений на основе титана с кристаллической решеткой типа NaCl с обобщением работ в этой области, выполненных еще в 20–40-х годах XX века, проведено Я.С. Уманским [10]. Рассеивающая способность различных атомов, как известно, пропорциональна их атомным номерам, а квадрат структурного фактора интенсивности линии с четными индексами пропорционален квадрату суммы атомных факторов рассеяния, в нашем случае, титана ( $F_{Ti}$ ) и неметалла ( $F_n$ ) азота, кислорода и бора:  $S^2_{четн.} = (F_{Ti} + F_n)^2$ . Для отражений с нечетными индексами это соотношение имеет вид:  $S^2_{нечетн.} = (F_{Ti} - F_n)^2$ . Таким образом, анализируя соотношение интенсивностей линий, можно оценивать комплектность металлической и неметаллической подрешеток нитрида и оксинитрида титана. Особенности заполнения кристаллической решетки отражаются также на ее периоде.

Для указанного анализа в работе использовали отражения (111) и (200). Период решетки рассчитывали по положениям линий (111), (200), (311), (400) и (333).

Температурные зависимости отношения интенсивностей дифракционных пиков (200) и (111),

а также периодов кристаллической решетки нитрида титана в композите, спеченном из порошка, подвергнутого вакуумной предобработке, имеют нелинейный характер (рис. 4). Снижение кривой на рис. 4а в интервале температур 1300–1400 °С можно объяснить уменьшением комплектности неметаллической подрешетки нитрида титана [9], т. е. образованием вакансий. Данные элементного анализа зерен нитрида титана свидетельствуют о том, что в материале, спеченном при 1300 °С, часть атомов азота замещена атомами кислорода и бора, а суммарное содержание атомов неметалла составляет 61 ат.%. При повышении температуры спекания до 1400 °С суммарное содержание атомов неметаллов снижается на 5 ат.%. Уменьшается количество азота, а содержание кислорода падает до нуля. Эти процессы могут сопровождаться образованием вакансий и в подрешетке титана [9]. При этом происходит незначительное сужение периода кристаллической решетки. Дальнейшее уменьшение величины  $I(200)/I(111)$  при повышении температуры спекания до 1500 °С связано, как подтверждают результаты элементного анализа, с замещением атомов азота атомами бора, что

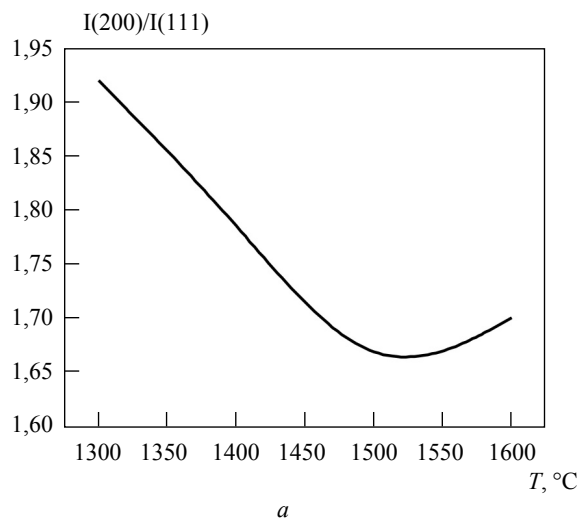


Рис. 4. Температурная зависимость отношения интенсивностей дифракционных пиков ((200)/(111)) (а) и периодов кристаллической решетки (б) нитрида титана в керамике, полученной с использованием вакуумной предобработки

приводит к росту периода решетки нитрида. Спекание с изотермической выдержкой в области 1600 °С приводит к резкому росту содержания кислорода в материале.

Зависимости  $I(200)/I(111) = f(T_{\text{спек}})$  и  $a = f(T_{\text{спек}})$  для керамики, спеченной из порошка, подвергнутого барической предобработке на воздухе, также нелинейны (рис. 5). Вид кривой зависимости периодов кристаллической решетки от температуры для этих материалов близок к виду зависимости для материалов, полученных с помощью вакуумной предобработки. Однако значения периодов кристаллической решетки нитрида титана в керамике серии 2 несколько выше, а в температурном диапазоне 1300–1400 °С они не изменяются. Рост соотношения интенсивности отражений (200) и (111) в температурном интервале 1300–1500 °С свидетельствует об уменьшении дефектности неметаллической подрешетки нитрида титана в керамике серии 2 в процессе спекания при температурах до 1500 °С.

Уменьшение соотношения интенсивностей при увеличении температуры спекания свыше 1500 °С может быть связано с заменой части атомов азота атомами бора, имеющими более

низкий атомный фактор рассеяния. Источником бора в исследуемом композиционном материале может служить диборид титана. Как известно, он имеет существенно меньшую плотность в сравнении с моноборидом, что может быть причиной нестабильности  $TiB_2$  в условиях высоких давлений и температур. Полученные нами данные по изменению объема кристаллической решетки диборида титана в зависимости от температуры спекания свидетельствуют о том, что характер зависимостей для материалов, полученных с помощью разной барической предобработки, одинаков. Объем кристаллической решетки уменьшается при повышении температуры до 1400–1500 °С, и после достижения минимумов в этом температурном интервале следует его повышение при подъеме температуры до 1600 °С. Отличает зависимости расположение минимумов. Для керамики, полученной с использованием вакуумной предобработки, максимум смещается к точке 1500 °С, а для керамики серии 2 – к точке 1400 °С.

Особенности кристаллического строения основной фазы нанокompозита – нитрида титана существенно влияют на формирование физико-механических свойств керамики. На рис. 6 пред-

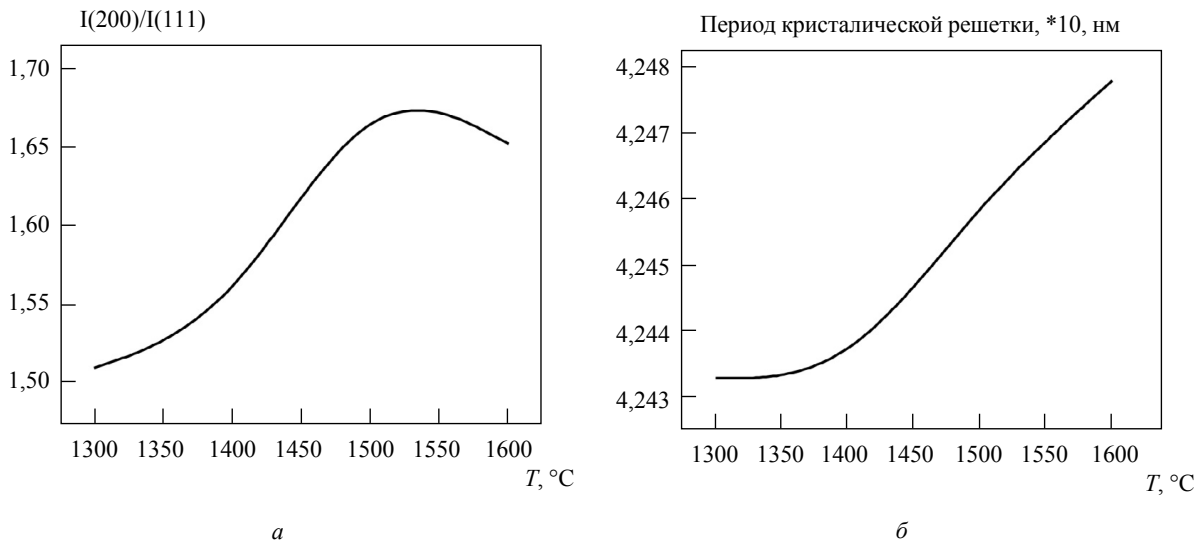


Рис. 5. Температурная зависимость отношения интенсивностей дифракционных пиков ((200)/(111)) (а) и периодов кристаллической решетки (б) нитрида титана в керамике, полученной с использованием барической предобработки на воздухе

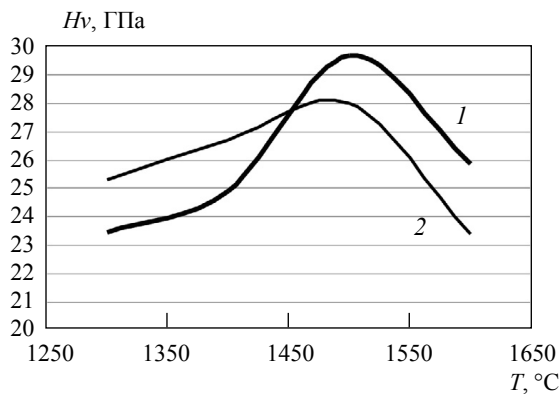


Рис. 6. Изменение микротвердости нанокompозита TiN–TiB<sub>2</sub> в зависимости от температуры спекания: 1 – керамика серии 1; 2 – керамика серии 2

ставлены зависимости микротвердости материалов, полученных при разных температурах спекания. При низких температурах спекания более высокую микротвердость имеют материалы, полученные с использованием барической предобработки на воздухе. Однако при температурах выше 1500 °C керамика серии 1 становится более твердой. Вакуумирование материала при предобработке изменяет, очевидно, деформационные процессы, происходящие при сжатии нанопорошков при комнатной температуре, а также количество сорбированных в них веществ.

Проаналізовано процес консолідації порошкового пористого тіла з нанокристалічного нітриду титану в полі постійних квазігідростатичних стискальних високих напружень; результати порівнюються з даними для мікрокристалічного зразка, одержаного за тих самих умов. Розглянуто вплив вакуумування при баричній попередній обробці на особливості фазоутворення в нанокompозиті.

**Ключові слова:** високий тиск, нітрид титану, нанопорошок, фазоутворення

The process of titanium nitride powder porous body consolidation in the field of fixed quasi-hydrostatic compressing

high tensions is analysed. Obtained effects are compared to the effects obtained in those terms for powder porous body on the basis micronic powders. The features of phase formation are considered for a nanocomposite on the basis of titanium nitride, sintered in the conditions of high pressures from powders, subjected to the mentioned baric pre-treatment with the use of vacuumizing of powder brick and without him.

**Key words:** high pressures, titanium nitride, nanopowder, phase formation

1. Андрієвський Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Изд. центр «Академия», 2005. – 192 с.
2. Вуков А.И., Тимофеева И.И., Рагуля А.В. Preparation of highly disperse materials on the basis of refractory nitrides under high pressures // Ceramic Science and Technology. – 2004. – 69, N 7–8. – P. 255–260.
3. Получение и особенности структуры нанокompозитов систем Ti–N–B, Ti–N–C / Быков А.И., Тимофеева И.И., Клочков Л.А. и др. // Порошковая металлургия. – 2008. – № 1–2. – С. 62–72.
4. Гордиенко С.П. Роль азота в окислении диборида титана на воздухе // Порошковая металлургия. – 2003. – № 5–6. – С. 79–85.
5. Влияние обработки высоким давлением без нагрева на структурное состояние порошковых частиц алмаза / Быков А.И., Тимофеева И.И., Олейник Г.С. и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. трудов ИСМ им. В.Н. Бакуля. – Вып. 7. – К., 2004. – С. 115–119.
6. X-Ray emission and photoelectron spectroscopy studies of interaction of nanocrystalline TiN and TiB<sub>2</sub> after high pressure sintering / Вуков А.И., Тимофеева И.И., Kovalev A.V. et al. // Физика и техника высоких давлений. – 2007. – 17, № 1. – С. 32–41.
7. Вуков А.И., Тимофеева И.И., Rogozinskaya A.A. Evolution of the Substructure of Titan nitrides and Borides During Hot Pressing of Powders // Science of sintering. – 1995. – 27, N 2. – P. 111–118.
8. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Алексеев А.Г., Бовкун Г.А., Болгар А.С. и др. – М.: Металлургия, 1986. – 927 с.
9. Алямовский С.И., Зайнуллин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.
10. Уманский Я.С. Карбиды твердых сплавов. – М.: Металлургиздат, 1947. – 131 с.