

УДК 661.55.882

**Э.В. Прилуцкий, В.И. Ляшенко, И.В. Уварова,
В.И. Ивченко, С.Ю. Дубчак**Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03142

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКА НИТРИДА ТИТАНА

Ключевые слова: прекурсор, азотирование, нитрид, нановыкрашивание, гранично-зеренное раскалывание

Исследован процесс азотирования прекурсора – оксикарбида титана в интервале температур 1000–1300 °С. Определен оптимальный состав оксикарбида титана ($TiC_{0,5}O_{0,3}$) для синтеза нанопорошка TiN и отработаны его технологические параметры. В результате исследований установлены два механизма самодиспергирования исходного прекурсора в процессе его азотирования – это механизмы нановыкрашивания и гранично-зеренного раскалывания. Использование прекурсора позволяет получить нанопорошок TiN с содержанием азота 22,1 мас.% и удельной поверхностью 4,2 м²/г при температуре 1300 °С.

Введение

Современная техника требует создания материалов, эксплуатационные возможности которых должны обеспечивать работу машин, механизмов и аппаратуры при высокой температуре и скорости в условиях агрессивных сред и абразивного износа. Этим требованиям в первую очередь отвечают бескислородные тугоплавкие соединения. Среди них своими свойствами выделяется нитрид титана. Металлоподобный TiN отличается высокими электропроводностью, износостойкостью, твердостью, температурой плавления, он устойчив к действию расплавленных металлов и чугуна [1].

Наиболее распространенными методами получения TiN являются синтез из элементов и широко используемый в промышленности карботермический способ, основанный на восстановлении оксида титана углеродом в среде азота. Эти методы не обеспечивают получения необходимой степени дисперсности порошков нитрида титана. Измельчением таких порошков можно достичь размера частиц в доли микрометра, но при этом качество продукта ухудшается.

Существующие сегодня технологии получения дисперсных порошков TiN – разложение металлоорганических соединений и плазмохимический метод – не находят широкого применения из-за высокой сложности как технологического оборудования, так и самих процессов [2], а также их значительной стоимости. Поэтому разработка технологии, которая обеспечила бы получение нанопорошков нитрида титана без больших энергозатрат из дешевого сырья, является весьма актуальной.

© Э.В. ПРИЛУЦКИЙ, В.И. ЛЯШЕНКО,
И.В. УВАРОВА, В.И. ИВЧЕНКО,
С.Ю. ДУБЧАК, 2011

Цель данной работы – исследование процесса получения нанопорошков нитрида титана карботермическим способом с использованием прекурсора – оксикарбида титана.

Экспериментальная часть

Прекурсоры (оксикарбид титана) различного состава получали карботермическим методом – восстановлением оксида титана сажей в печи Таммана в среде водорода. В качестве исходных выбраны пигментный оксид титана с удельной поверхностью 5,3 м²/г и сажа марки ПМ-50. В дальнейшем полученные прекурсоры различного состава азотировали в среде осушенного от влаги и очищенного от кислорода азота при температуре 1000–1300 °С с разным временем выдержки. Опыты проводили в печи сопротивления типа СУОЛ с силовыми нагревателями. Состав полученных продуктов оценивали по данным рентгенофазового, электронно-микроскопического и химического анализов. Рентгеновские съемки проводили в медном фильтрованном излучении на дифрактометре HZG-4A. Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществляли на приборах ПЭМ-У и JEM-100 CX, химический анализ выполняли по стандартным методикам. Удельную поверхность определяли методом тепловой десорбции азота.

Результаты и обсуждение

Взаимодействие TiO₂ с сажей включает два одновременно протекающих процесса, а именно частичное восстановление титана и насыщение такого промежуточного продукта углеродом. На основании термодинамических и кинетических данных по углеродному восстановлению оксидов

металлов, в частности оксида титана, известно, что первые порции кислорода удаляются достаточно легко, однако в дальнейшем процесс, определяемый диффузией компонентов через промежуточный продукт, затрудняется.

Известны два механизма гетерогенного взаимодействия частичек оксидов с углеродом [3, 4]. Они различаются способом переноса компонентов. Оксид титана, который характеризуется низкой упругостью паров даже при высокой температуре, склонен к диссоциации. Давление паров кислорода, преимущественно атомарного, достаточно велико; достигнув поверхности углеродной частицы, кислород взаимодействует с ней, образуя монооксид углерода. При этом оксид титана переходит в субоксид Ti₂O₃ и частично в TiO. Такой механизм взаимодействия характерен для оксидов элементов IV–V групп таблицы Менделеева. Структура полученных субоксидов способствует растворению в них монооксида углерода с образованием оксикарбидов, что является непрерывным этапом твердофазного восстановления оксидов титана углеродом [5]. Процесс такого взаимодействия протекает зонально, т. е. когда на поверхности частицы образовался уже оксикарбид, внутренняя ее часть еще является субоксидом или даже исходным оксидом. Это зависит от размера частиц и температуры процесса.

Получение прекурсоров – оксикарбидов титана различного состава проводили в инертной среде при температуре 1300–1400 °С. Были получены оксикарбиды титана различного состава (см. табл. 1).

На рис. 1, 2 представлены микрофотография частиц оксикарбида титана состава TiC_{0,5}O_{0,5} и его дифрактограмма.

Средний размер частиц составлял 1,5–2 мкм. Исследовали процесс взаимодействия полученных оксикарбидов с азотом. Результа-

Таблица 1. Характеристики синтезированных порошков оксикарбида титана

Номер образца	Содержание, мас. %		Удельная поверхность, м ² /г	Расчетные формулы
	титана	углерода		
1	74,0	7,2	0,64	TiC _{0,4} O _{0,6}
2	74,2	9,2	2,50	TiC _{0,5} O _{0,5}
3	74,8	15,1	5,18	TiC _{0,8} O _{0,2}

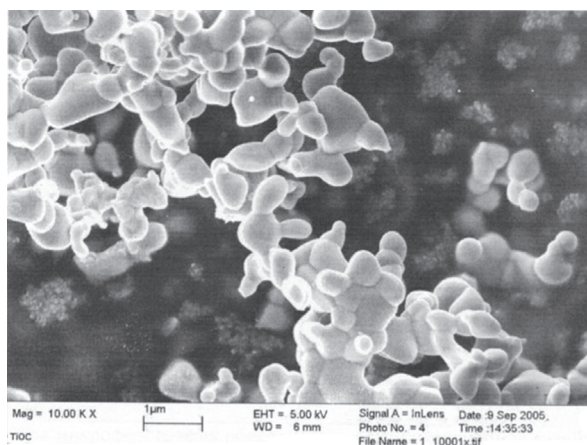


Рис. 1. Электронная микрофотография частиц оксикарбида титана состава $TiC_{0,5}O_{0,5}$

ты исследований процесса взаимодействия оксикарбида титана состава $TiC_{0,5}O_{0,5}$ с азотом представлены в табл. 2.

По данным табл. 2 заметное взаимодействие оксикарбида титана с азотом происходит при температуре 1200 °С. Повышение температуры синтеза на 100 °С гарантирует получение чистого нитрида титана практически стехиометрического состава. Удельная поверхность полученных порошков TiN составляет 3,7–4,2 м²/г.

Такой способ получения нитрида титана через промежуточную отдельную стадию образования оксикарбида имеет ряд преимуществ, связанных с уменьшением температуры его азотирования по сравнению с температурой азотирования оксида титана, что гарантирует предотвращение агрегирования конечного продукта и обеспечивает его высокую дисперсность.

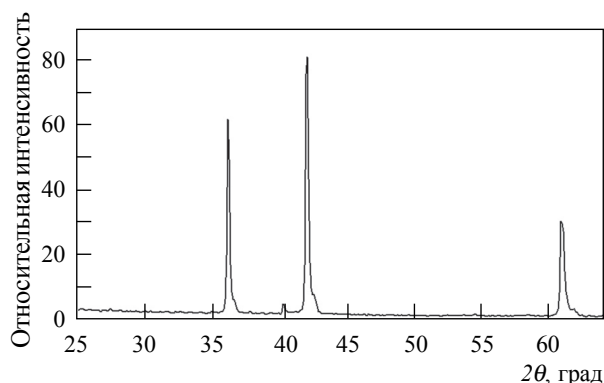


Рис. 2. Дифрактограмма исходного оксикарбида титана состава $TiC_{0,5}O_{0,5}$

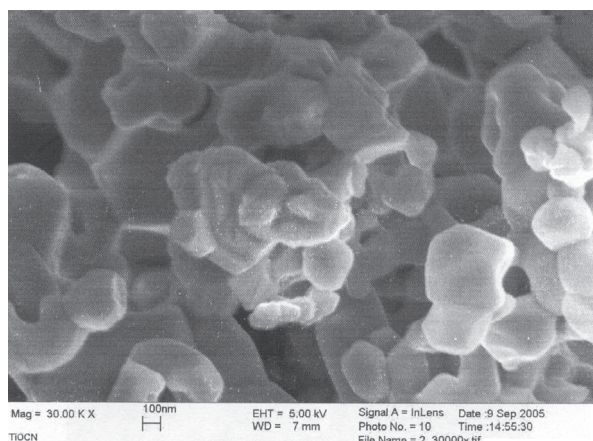
При нитридообразовании из прекурсора порошки, как показано ниже, получают в результате самодиспергирования при взаимодействии с азотом. В процессе исследований было обнаружено два механизма диспергирования первичных частиц оксикарбида.

Первый – механизм гранично-зеренного раскалывания – связан с преимущественной диффузией азота по дефектным границам зерен частицы оксикарбида. При этом вдоль границ образуются клинообразные слои TiN, проникающие вглубь и раскалывающие частицу оксикарбида на осколки. На рис. 3 представлены электронные микрофотографии частиц, полученных на разных стадиях азотирования прекурсора состава $TiC_{0,5}O_{0,5}$.

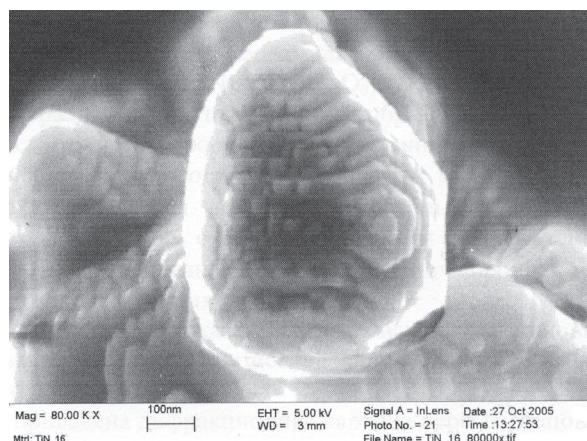
На рис. 3а, б видны сколотые и ограненные частицы, образовавшиеся из округлых и сферических частиц прекурсора, что и подтверждает действие механизма гранично-зеренного раскалывания.

Таблица 2. Условия азотирования оксикарбида титана состава $TiC_{0,5}O_{0,5}$ и характеристики полученных продуктов

Азотирование		Содержание, % (мас.)		Удельная поверхность, м ² /г
Температура, °С	Время, ч	углерод	азот	
1000	1	9,9	0,5	3,14
1000	3	9,6	0,8	2,69
1100	1	8,4	2,0	2,26
1100	3	9,0	5,1	2,60
1200	1	5,5	8,6	3,40
1200	3	4,9	13,1	3,89
1300	1	3,3	19,4	3,72
1300	3	1,0	22,1	4,28



а



б

Рис. 3. Электронная микрофотография частиц оксикарбида титана состава $TiC_{0,5}O_{0,5}$ после первых стадий азотирования: ограненные частицы (а); поверхность частиц со следами межзеренных сколов (б)

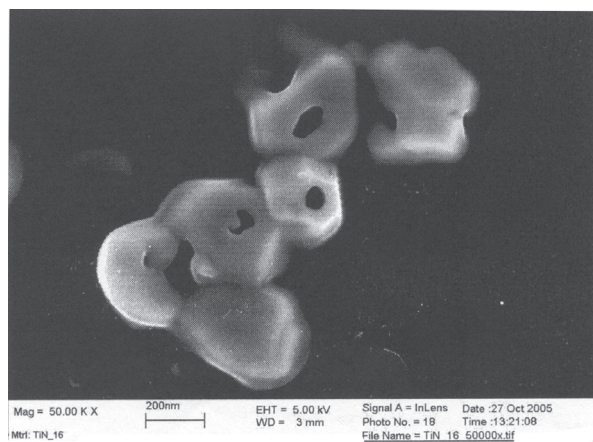


Рис. 4. Наноотверстия в азотированных частицах оксикарбида титана

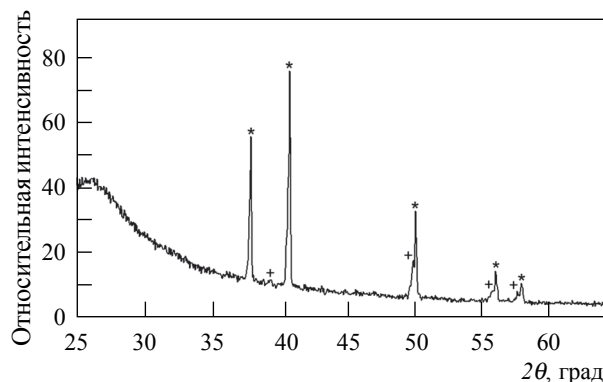
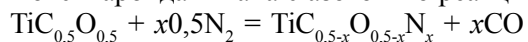


Рис. 5. Дифрактограмма продукта азотирования $TiC_{0,5}O_{0,5}$ (температура 1200 °С, время 3 ч, среда – азот), * – TiN_x , + – TiC_xN_y

Другой механизм предположительно связан с нановыкрашиванием. Характерные последствия такого «выкрашивания» выглядят как наноотверстия в микро- и наночастицах образующегося продукта азотирования прекурсора. На рис. 4 представлена электронная микрофотография частиц с наноотверстиями.

Действие такого механизма связано с протеканием процесса взаимодействия прекурсора – оксикарбида титана с азотом по реакции:



При поэтапном взаимодействии оксикарбида с азотом получается промежуточное соединение – оксикарбонитрид титана. Незначительная часть образующегося монооксида углерода остается в объеме частицы на микродефектах структуры, границах субзерен. Даже такого незначительного количества монооксида достаточно для нановыкрашивания частиц порошка и образования отверстий во взаимодействующих частицах.

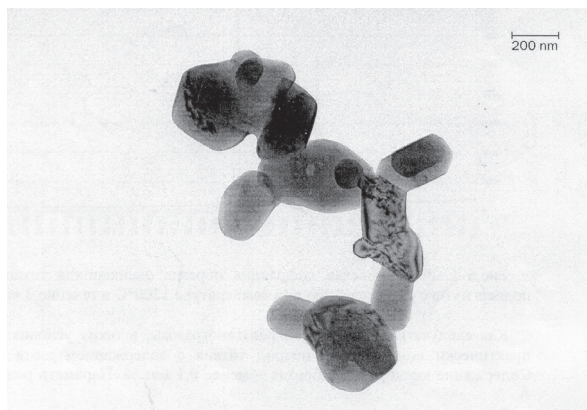


Рис. 6. Частицы порошка, полученного при азотировании $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ (температура $1200\text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки 1 ч)

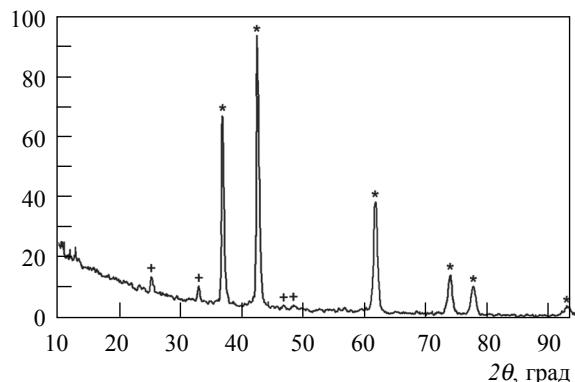


Рис. 7. Дифрактограмма продукта азотирования оксикарбида $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ (температура $1300\text{ }^\circ\text{C}$, выдержка 3 ч, среда – азот), * – TiN , + – TiO_2

На рис. 5 представлена дифрактограмма продукта азотирования оксикарбида титана состава $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. По данным химического анализа, продукт содержит 13,1 мас.% азота. На дифрактограмме частично видны две различные фазы, одна соответствует предположительно исходному оксикарбиду титана, другая – практически стехиометрическому составу TiN .

Учитывая неограниченную взаимную растворимость всех существующих в этой системе фаз, распад образующегося сложного твердого раствора оксикарбонитрида титана с образованием нитрида титана маловероятен.



a



б

Рис. 8. Нанотрубка из нитрида титана (*a*) и ее электронограмма (*б*)

Появление фазы TiN можно объяснить образованием ее на поверхности оксикарбидного прекурсора за счет ограниченной диффузионной подвижности азота при низкой температуре. Нитридная фаза титана образуется на поверхности частиц прекурсора.

Из-за того, что на границе раздела фаз возникают значительные напряжения, а в микродефектах, порах, на границах зерен выделяется газообразный CO , происходит нановыкрашивание образовавшейся фазы TiN . Этот факт подтверждают данные электронно-микроскопического исследования порошка, полученного при азотировании оксикарбида титана

($\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$) при температуре 1200 °С в течение 1 ч (рис. 6).

Темные пятна на поверхности частиц оксикарбида титана, подвергнутого азотированию, подтверждают факт напряженного состояния частиц перед процессом нановыкрашивания. На рисунке видны достаточно большие поверхностные зоны частиц в напряженном состоянии, которые при откалывании наночастиц TiN образуют наноотверстия в исходных частицах.

На рис. 7 представлена дифрактограмма порошка, полученного при азотировании в среде азота оксикарбида состава $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ при температуре 1300 °С в течение 3 ч.

Полученный порошок представляет собой практически чистый нитрид титана с содержанием азота 22,1 мас.%, кислорода 0,1 мас.%, параметром решетки $a = 4,23 \text{ \AA}$ и размером частиц 0,3–0,5 мкм. По данным электронной микроскопии, в незначительном количестве обнаружены нанотрубки TiN (рис. 8).

Можно предположить, что нанотрубки TiN образуются в результате перекристаллизации самых мелких частиц нитрида титана. Длина нанотрубок составляет 600–700 нм, диаметр – 80–100 нм.

Выводы

Исследован карботермический процесс получения нанопорошков нитрида титана при азотировании прекурсора – оксикарбида титана в среде азота. Определены оптимальные условия получения нанопорошка нитрида титана (прекурсор – оксикарбид титана состава $\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$, среда – азот, температура 1300 °С, выдержка 3 ч). По данной технологии получен чистый порошок TiN практически стехиометрического состава с удельной поверхностью 4,2 м²/г.

Установлены два механизма самодиспергирования первичных оксикарбидных частиц в процессе взаимодействия с азотом. Первый связан с гранично-зерненным раскалыванием, второй – механизм нановыкрашивания – с про-

теканьем реакции нитридообразования в начальный момент только на поверхности прекурсора.

Разработанная технология позволяет синтезировать нанопорошки нитрида титана практически стехиометрического состава при низкой температуре.

Досліджено процес азотування прекурсора – оксикарбиду титану в інтервалі температур 1000–1300 °С. Визначено оптимальний склад оксикарбиду титану ($\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$) для синтезу нанопорошку TiN та відпрацьовано його технологічні параметри. У результаті досліджень встановлено два механізми самодиспергування вихідного прекурсора у процесі азотування – це механізми нановикришування та зернограничного розколювання. Використання прекурсора дає змогу одержати нанопорошок TiN із вмістом азоту 22,1 мас.% та питомою поверхнею 4,2 м²/г за температурі 1300 °С.

Ключові слова: прекурсор, азотування, нитрид, нановикришування, зернограничне розколювання

The nitriding process of a titanium oxycarbide precursor in the temperature range 1000–1300 °С was investigated. The optimum composition of titanium oxycarbide ($\text{TiC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$) for the synthesis of TiN nanopowder was determined. Technological parameters for the synthesis of titanium nitride nanopowder were optimized. As a result of investigations, two mechanisms of self-dispersion of the initial precursor in the process of nitriding, namely the mechanism of nanopalling and mechanism of grain-boundary cleavage, were elucidated. Using the precursor enables us to obtain TiN nanopowder with a nitrogen content of 22.1 mass.% and a specific surface area of 4.2 m²/g at a temperature of 1300 °С.

Key words: precursor, nitriding, nitride, mechanism, nanopalling, grain-boundary cleavage

1. *Свойства*, получение и применение тугоплавких соединений: Справочник. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. – М.: Металлургия, 1986. – 927 с.
2. *Самсонов Г.В.* Нитриды. – К.: Наукова думка, 1969. – 378 с.
3. *Еременко В.Н.* Титан и его сплавы. – К.: Изд-во АН УССР, 1960. – 497 с.
4. *Косолапова Т.Я.* Карбиды. – М.: Металлургия, 1968. – 299 с.
5. *Куликов И.С.* Термодинамическая диссоциация соединений. – М.: Металлургия, 1960. – 574 с.