

УДК 621.762.5

О. Н. Кайдаш (г. Киев)

Особенности структурных превращений при спекании нанодисперсного монофазного порошка нитрида титана плазмохимического синтеза

Представлены результаты по изучению свободного спекания нанодисперсного нитрида титана в различных средах. Сопоставлены закономерности морфологических изменений структуры со скоростью уплотнения и данными рентгеновского фазового и структурного анализа. Показано, что из-за растворения кислорода и изоморфного замещения им азота в TiN происходит хемокоалесценция частиц и их превращение в монокристалльные агрегаты, становящиеся центрами собирательного роста. Установлено протекание аномальной рекристаллизации в нитриде титана при $T_{сн} = 1300$ °С. Показано, что собирательную рекристаллизацию TiN предопределяет миграция оторвавшихся от пор межзеренных границ.

Ключевые слова: нанодисперсный порошок, нитрид титана TiN, свободное спекание, структура, морфология, рекристаллизация.

ВВЕДЕНИЕ

В течение двух последних десятилетий получение нанокристаллических (нанофазных) микроструктур рассматривают как важный этап в создании нового поколения материалов с уникальными свойствами [1—7]. От таких материалов на основе металлов, тугоплавких соединений, оксидов ожидают нового технологического прорыва. Определяющим для функциональных свойств этих материалов является масштабный структурный фактор, поскольку он влияет на формирование структурно-чувствительных механических свойств — пределов прочности и текучести. Для оценки предела прочности хрупких поликристаллических тел можно использовать теорию Гриффитса: если предположить, что размер трещины C коррелирует со средним размером зерна нанокристаллического материала L ($\bar{C} = \bar{L} < 100$ нм), то получим предел прочности, превышающий 1 ГПа [1]. Влияние масштабного фактора на предел текучести можно оценить по известному уравнению Холла-Петча, которое хорошо выполняется в широком (вплоть до 1 мкм) диапазоне размера зерен. Учитывая качественную корреляцию между пределом текучести и твердостью, за счет масштабного фактора прогнозируют дополнительное повышение твердости, в том числе высокотвердых материалов [1]. Сложнее учесть его влияние на вязкость разрушения или коэффициент трещиностойкости K_{Ic} . В настоящее время нет достаточно убедительных теоретических концепций, которые предсказали бы его однозначно. В области повышенных температур масштабный фактор может влиять на механические свойства прямо противоположным образом, т. е. существенно снижать сопротивление деформированию при уменьшении среднего размера зерен.

Нанодисперсные частицы могут быть получены либо физическими, либо химическими методами. Ни механическое измельчение, ни распыление не позволяют диспергировать частицы до нанодисперсных величин, большинство же физических методов, которые используют испарение материалов (в газовой среде или в вакууме), приводят к конденсации частиц именно нанодисперсных размеров. Этими методами можно получать частицы высокой чистоты с хорошей кристаллической структурой и чистой поверхностью, но производство достаточно дорого. Химические методы получения дают возможность производить большое количество дешевого продукта.

В последние годы в связи с необходимостью создания нового поколения материалов возрастает интерес к нанодисперсным порошкам и процессам их консолидации [5—7]. Размер частиц в нанодисперсных порошках, как правило, менее 0,1 мкм (100 нм). При прессовании и спекании нанодисперсных порошков их свойства отличаются от дисперсных. Следует заметить, что наиболее значительные изменения физических и химических свойств наблюдаются в частицах размером менее 0,01 мкм.

Идею создания нанофазных материалов, в которых межкристаллитные границы занимают существенную (до десятков процентов) часть объема, впервые высказал Г. Глейтер [2]. На сегодняшний день центральная проблема в физике и материаловедении консолидированных нанокристаллических материалов для достижения уникальных физических и механических свойств — это проблема структурного состояния границ раздела [1]. В связи с этим активно изучают нанодисперсные порошки различных металлов, ковалентных и ионно-ковалентных соединений (SiC, B₄C, TiC, TiN, Si₃N₄, AlN и др.), а также процессы их консолидации.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Нитрид титана широко известен как твердый, тугоплавкий, коррозионно-стойкий и износостойкий материал [8]. Чаще всего его используют как покрытие [9] для сохранения кромки стальных и керамических обрабатывающих инструментов, сверл, резцов, фрез, пресс-форм, фильер. Поскольку нитрид титана нетоксичен, его по рекомендации FDA (Управления по контролю над продуктами и лекарствами, США) применяют для изготовления медицинских инструментов, а из-за высокой биосовместимости и гемосовместимости — для хирургических и стоматологических имплантатов [10—12]. Из TiN производят оборудование для пищевой и фармацевтической промышленности. Известно, что электроды из нитрида титана пригодны для электрохимической инактивации грам-отрицательных бактерий [13]. Золотистый цвет, стойкость к окислению и высокая твердость покрытия из TiN позволяют использовать его для изготовления ювелирных изделий, канцтоваров, декоративных деталей фурнитуры и сантехники [14], а высокая химическая стабильность нитрида титана — как диффузионный барьер при производстве микрочипов [15, 16]. Его также можно применить для изготовления керметов с высокой коррозионной стойкостью, на два порядка превышающей стойкость нержавеющей сталей [17].

Нитрид титана представляет собой фазу внедрения и относится к классу металлоподобных соединений с кубической решеткой типа NaCl и областью гомогенности по азоту 37,5—50,0 % (ат.). Период решетки связан со стехиометрией соединения и изменяется от 0,4212 до 0,4242 нм [18]. Прочностные свойства в области гомогенности (табл. 1) подробно изучены [19]. Однако они прямо противоречат данным В. Ленгауэра: с повышением содержания

азота в соединении TiN_x с 0,67 до 1,00 микротвердость снижается с 23,8 до 17,0 ГПа [20], а твердость по Виккерсу (макротвердость) возрастает с 17 до 21 ГПа [21]. Полученные закономерности из-за отсутствия единого взгляда на природу тугоплавких фаз внедрения пока должным образом не могут быть объяснены [22].

Таблица 1. Прочность, твердость и микротвердость спеченного нитрида титана в области гомогенности [19]

Значение x в соединении TiN_x	Предел прочности при изгибе R_{bm} , МПа	Твердость по Виккерсу HV , ГПа	Микротвердость, ГПа	Пористость, %
1,00*	686	13,5	19,9	5
0,90	260	—	17,8	4
0,73	280	15,4	15,4	9
0,59	190	19,8	12,0	10

* Горячепрессованный нитрид титана.

Чистый поликристаллический нитрид титана обладает невысокой прочностью и плохо спекается, поэтому плотный материал обычно получают горячим прессованием. Однако в последнее время возрастает интерес к нанодисперсным порошкам с удельной поверхностью 20—250 м²/г из-за возможности снижать температуру их спекания и повышать твердость и прочность спеченных материалов [6, 23—25]. Нанодисперсные порошки характеризуются низкой насыпной плотностью и повышенным уровнем адсорбированных газов, что приводит к значительным технологическим трудностям при их прессовании и спекании. Главными составляющими выделяющихся газов являются кислород, влага, азот, СО и углекислый газ. Основным препятствием для использования нанодисперсных порошков служит высокое сродство кислорода к нитриду титана — это приводит к повышению содержания кислорода до 20 % для частиц размером менее 10 нм [25], снижению прессуемости и затруднению усадки при использовании традиционных технологий уплотнения. Для того чтобы избежать агломерации и последующего стремительного роста зерен в нанодисперсных порошках снижают температуру спекания до 1200—1400 °С и используют нетрадиционные способы получения материалов: высокое давление до 7,7 ГПа [25], нагрев импульсным током с последующим коротким горячим прессованием при 66 МПа [6] или высокоскоростное спекание с контролируемой скоростью уплотнения [24].

Для получения керамических материалов с заранее запланированной микроструктурой необходим массив знаний о развитии структурно-фазовых превращений в исходных веществах при различных термодинамических условиях. Именно эти сведения являются базовыми данными для последующего проектирования и создания новых материалов различного целевого назначения. Мелкозернистые однофазные керамики генетического происхождения представляют особый интерес [1], так как позволяют исследовать процесс образования микроструктуры и влияние размера зерен на прочностные свойства материала. В связи с этим в данной работе изучена эволюция зеренной структуры в монофазных материалах, полученных свободным спеканием нанопорошка нитрида титана плазмохимического синтеза при различных условиях.

МЕТОДИКА

Нанодисперсный порошок нитрида титана получен азотированием титана в плазме высокочастотного разряда [26]. Изображение типичной морфологии частиц в порошке TiN показано на рис. 1. Характеристика исходных порошков приведена в табл. 2.

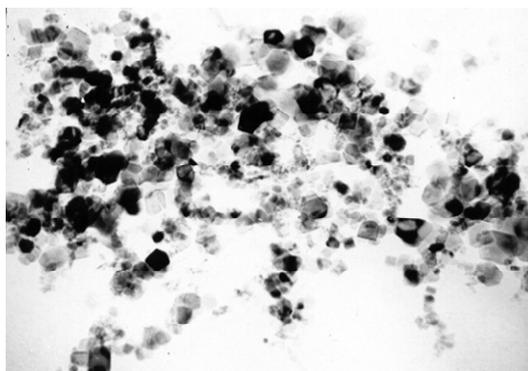


Рис. 1. Микроснимок частиц исходного порошка нитрида титана; $\times 40000$.

Из порошков прессовали образцы в виде таблеток (\varnothing 8 мм, $h = 10\text{—}15$ мм) с использованием пластификатора — 0,5 %-ного раствора синтетического каучука в бензине. Давление прессования составляло 100—200 МПа, исходная пористость прессовок — 55—57 %. Спекание проводили в печи ЭСШВ-1.2,5/22И1 с вольфрамовым нагревателем в интервале температур 800—1900 °С в вакууме $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па или в особочистом азоте. Длительность изотермической выдержки составляла 1 ч.

Таблица 2. Основные свойства нанодисперсного порошка нитрида титана

Удельная, поверхность, $\text{м}^2/\text{г}^1$	Размер частиц, нм		Содержание элементов, % (по массе)				Расчетная формула соединения
	ЭМ ²	ДП ³	Ti	N	O ⁴	C _{общ}	
58	10—70	35	74,8	22,3	3,0	—	TiN _{0,90}

¹ Метод БЕТ.

² Прямой метод оценки с помощью электронной микроскопии.

³ Косвенный метод оценки по уширению дифракционных пиков.

⁴ Суммарная величина связанного и адсорбированного кислорода, определенная нейтронно-активационным анализом.

Фазовый состав изучен с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в отфильтрованном $\text{CuK}\alpha$ излучении [27, 28]. Скорость вращения счетчика составляла 2 град/мин. Изменение периода кристаллической решетки нитрида титана в зависимости от температуры спекания фиксировали при записи дифракционных профилей на диаграмме регистрирующего потенциометра со скоростью вращения счетчика 1/4 град/мин. Результаты измерений экстраполировали на угол $\theta = 90^\circ$.

Для оценки размеров кристаллитов в поликристаллах или порошковых наноматериалах используют область когерентного рассеяния (ОКР) — минимальный размер частицы вещества, имеющей правильное кристаллическое

строение, на которой рентгеновские лучи рассеиваются когерентно, т. е. с постоянной разностью фаз.

При помощи методов рентгеновской дифрактометрии измеряли микроискажения решетки и размеры ОКР. Разделение указанных эффектов производили методом аппроксимации [28]. Элементы тонкой структуры определяли расчетом уширения рентгеновских линий от плоскостей (111) и (420). Съемку профилей указанных линий проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3. Инструментальное уширение определяли с использованием в качестве эталона образца нитрида титана, отожженного при 1900 °С в азоте.

Структурные исследования поликристаллических образцов из порошков нитрида титана плазмохимического синтеза проводили методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией по тонким фольгам, угольным репликам с естественных изломов и тонким откольным частицам, извлекаемым на реплики с изломов, на электронных микроскопах NU-200F и JEM-100CX. Поверхности изломов образцов изучали на растровом электронном микроскопе “Camebax SX-50” в сочетании с рентгеноспектральным микроанализом. Средний размер зерен определяли по электронным микрофрактограммам, применяя метод случайной секущей. Получаемую по этому методу величину размера зерна умножали на коэффициент Мендельсона равный 1,56 [25].

Оценка движущей силы рекристаллизации ΔG и силы противодействия F , создаваемой порами, для образцов нитрида титана, полученных в интервале 1000—2000 °С, проведена по зависимости

$$\Delta G = 2\gamma_3/R,$$

где γ_3 — свободная энергия границы (принимается равной 0,5 Дж/м²); R — размер зерна TiN.

Силу противодействия, создаваемую порами, можно оценить по уравнению

$$F = fF_d/(\pi r^2),$$

где f — доля площади, занимаемая объемными дефектами сферической формы на 1 см² поверхности материала ($f = 0,05$); F_d — сила сопротивления, создаваемая дефектом ($F_d = \pi r\gamma_3$); r — размер дефекта.

Если $\Delta G > F$, то реализуется условие миграции границы с порами, если $\Delta G < F$, то происходит отрыв границы от пор и как следствие — аномальная рекристаллизация.

Измерение твердости по Виккерсу HV (при нагрузке 10 Н) проводили на цифровом микротвердомере “Matsuzawa MXT70”. Отпечаток пирамидки изучали на оптическом микроскопе NU-2E производства фирмы “Carl Zeiss” при 750-кратном увеличении.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали электронно-микроскопические исследования, исходные нанодисперсные порошки нитрида титана имели размеры частиц 10—80 нм с ярко выраженной формой монокристаллов (см. рис. 1). Микроэлектронограммы обнаружили только наличие структур типа NaCl, при этом основная часть частиц TiN состояла из правильных кубов, образованных шестью плоскостями (100), кроме того, имелись тетраэдры с четырьмя плоскостями (111) и ромбододекаэдры с двенадцатью плоскостями (110) [30]. Такие формы частиц характерны для нитридов и карбидов переходных металлов, синтезированных в высокочастотной плазме, в то время как при осаждении из газовой

фазы частицы нитридов Ti и V, аналогичные по размеру, имеют сферическую форму. Так как в структурах типа NaCl минимальную поверхностную энергию имеют грани (100), предпочтительной формой роста частиц являются кубические кристаллы, ограниченные плоскостями (100).

Рис. 2 характеризует изменение относительной плотности образцов TiN с ростом температуры спекания в различных средах. Гистограммы распределения зерен по размеру в образцах, спеченных в интервале 1200—1700 °C в среде азота, приведены на рис. 3 и 4, а в вакууме — на рис. 5 и 6 соответственно. Там же показаны типичные электронно-микроскопические изображения зеренной структуры. На рис. 7 приведена кривая распределения кислорода в образцах нитрида титана, спеченных в среде азота. Изображение получено при сканировании по поверхности шлифа. Зависимость размеров областей когерентного рассеяния, микронапряжений и периода решетки нанодисперсного нитрида титана при спекании в азоте и вакууме показана на рис. 8.

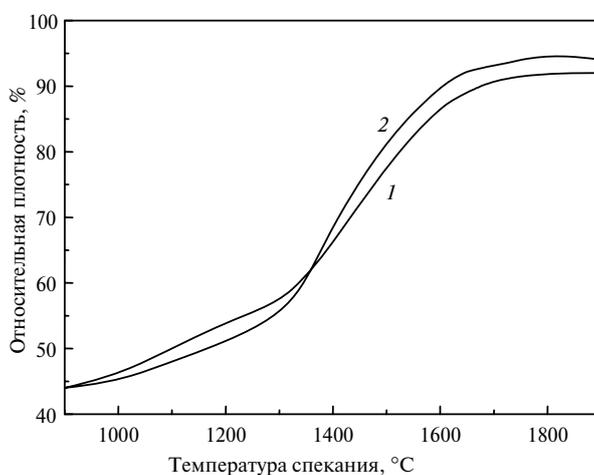
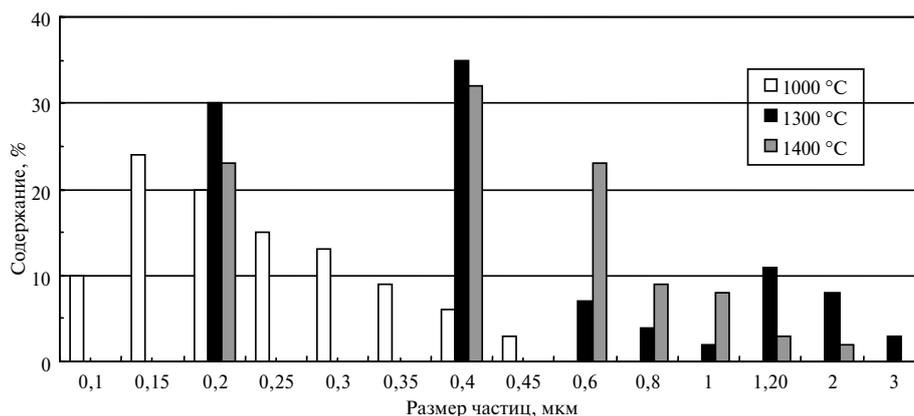


Рис. 2. Изменение относительной плотности образцов TiN с временной связкой с ростом температуры спекания в вакууме (1), в среде азота (2).



a

Рис. 3 Гистограммы распределения зерен по размеру (оценка по методу реплик) (a) и электронномикроскопические изображения зерен в образцах нитрида титана, спеченных в вакууме при 1000 (б), 1300 (в) и 1400 (г) °C; $\times 8500$.

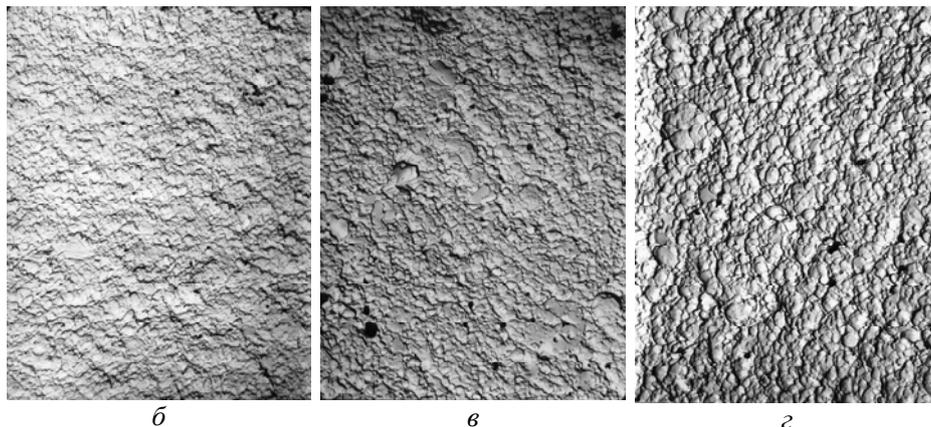


Рис. 3. (Продолжение).

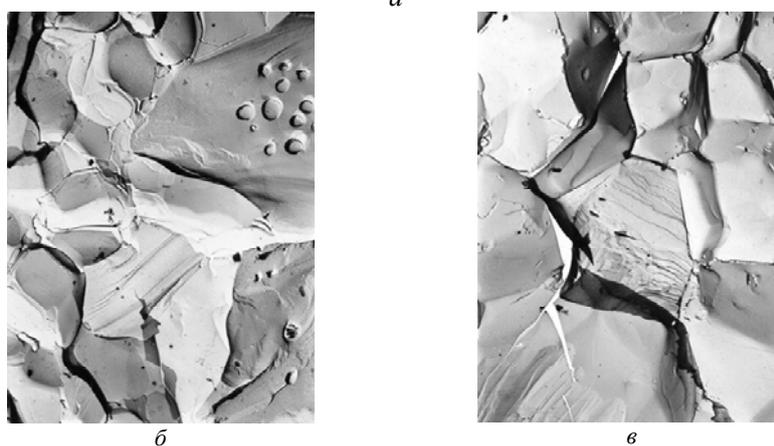
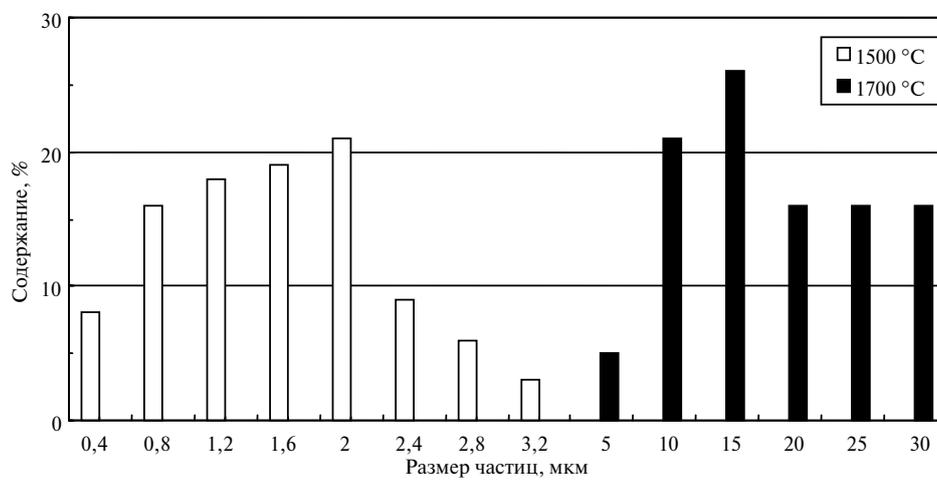


Рис. 4. То же, что на рис. 3 в образцах нитрида титана, спеченных в вакууме при 1500 (б), 1700 (в) °C; $\times 8500$.

Период решетки исходного порошка нитрида титана меньше табличного значения и равен 0,4238 нм (см. рис. 8). Первоначальное предположение, что сниженные значения периода решетки в нанодисперсных порошках связаны с усиленным окислением, были опровергнуты работами В. Н. Троицкого [31].

Это явление автор объяснил сжатием элементарной ячейки за счет незавершенности процессов формирования решетки при синтезе и повышения концентрации вакансий вследствие короткого времени образования продуктов из газовой фазы в плазмохимическом реакторе, а также воздействием дополнительного (лапласовского) давления вследствие вклада поверхностной энергии в полную свободную энергию частиц малых размеров.

Проведенный автором рентгеновский фазовый анализ не обнаружил оксидных фаз в исходных порошках, поэтому можно предполагать, что кислород, обнаруженный нейтронно-активационным анализом (~ 3,0 %), находится либо в хеомодсорбированном слое, либо в виде аморфного слоя TiO_x .

Изменение относительной плотности образцов TiN при нагреве начинается с 1000 °С, а при температуре 1650 °С они достигают максимальной плотности 94—95 % (см. рис. 2). Спекание нитрида титана происходит в твердой фазе и заметно активизируется по сравнению с дисперсными порошками. Это

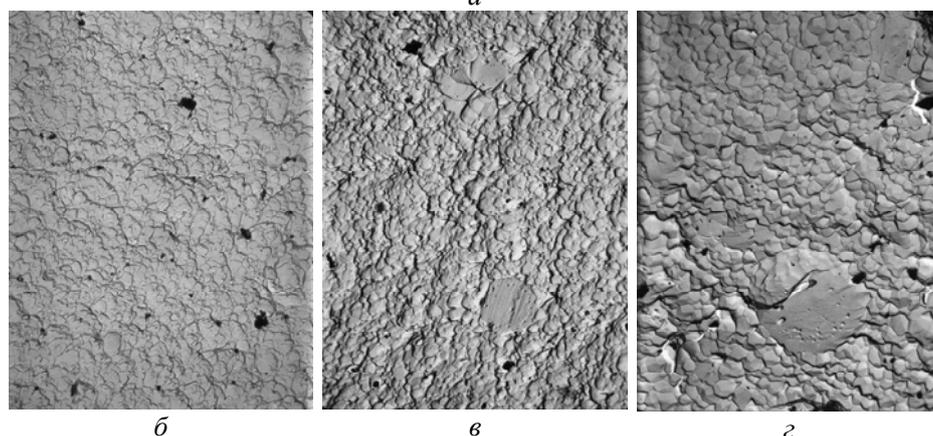
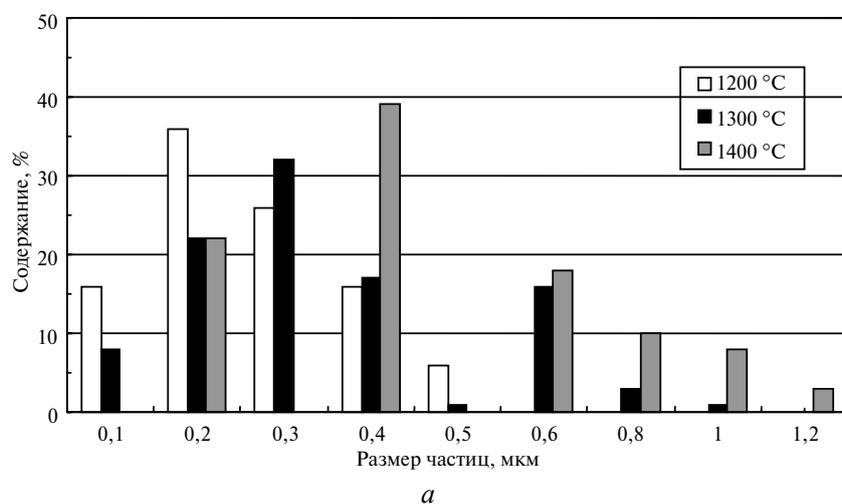


Рис. 5. То же, что на рис. 3 в образцах нитрида титана, спеченных в азоте при 1200 (б), 1300 (в) и 1400 (г) °С; $\times 8500$.

связано с повышенной активностью нанодисперсных порошков, характеризующихся уменьшением межатомного расстояния в кристаллической решетке и наличием статистической неравновесности, приводящей к энергетическому возбуждению приповерхностных атомов. По сравнению с обычными

дисперсными порошками область температур спекания снижается на 250—300 °С. Уплотнение в вакууме происходит более активно, что связано с ускорением граничной диффузии, скольжением и поворотом частиц, приводящих к перемещению массы в поры. Дополнительным фактором уплотнения, вероятно, является удаление адсорбированных газов с поверхности частиц нитрида титана, имеющих в нанодисперсных порошках значительную протяженность. Начиная с 1800 °С, происходит разуплотнение образцов.

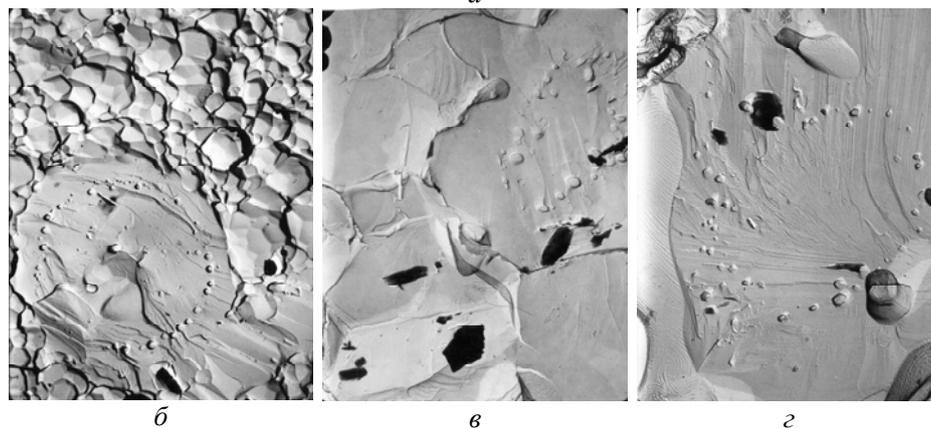
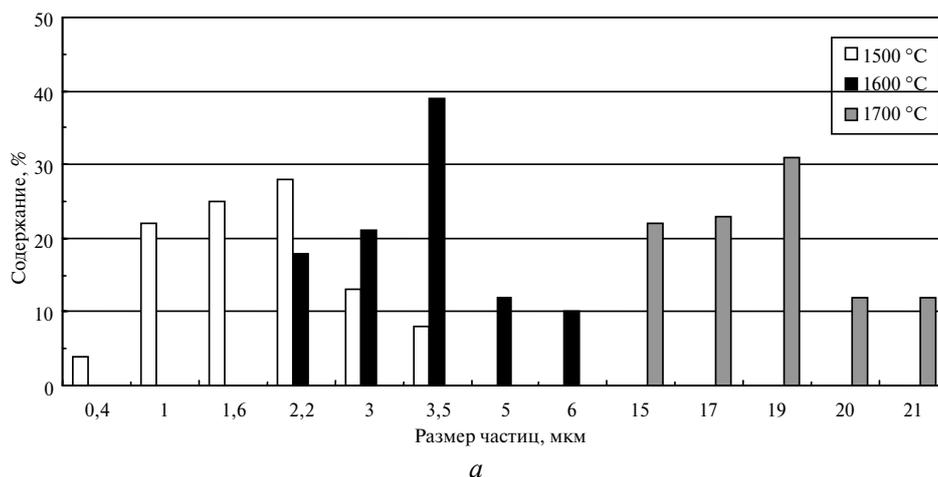


Рис. 6. То же, что на рис. 3 в образцах нитрида титана, спеченных в азоте при 1500 (б), 1600 (а) и 1700 (с) °С; $\times 7500$.

При нагреве прессовок частицы сохраняют свой размер и форму до температуры 1000 °С (табл. 3). Из результатов электронно-микроскопического изучения следует, что микроструктура обоих типов образцов, спеченных в азоте и вакууме при 1000 °С, состоит из беспористых агрегатов исходных частиц; между отдельными агрегатами имеются участки тонких границ сопряжения. Только незначительную долю структуры составляют монокристаллические зерна, сформированные на основе агрегатов. При 1200 °С доля таких зерен в микроструктуре возрастает, а между ними, а также между поликристаллическими агрегатами, появляются хорошо сформированные линейные границы. При этом оба вида элементов структуры приобретают равноосную форму. До 1300 °С размеры агрегатов меняются мало, однако внутри агрегатов происходят микроструктурные превращения. Происходит размытие

границ между зернами внутри агрегата и, наконец, их исчезновение. Зерна теряют свою огранку и округляются в основном за счет сглаживания вершин (см. рис. 3, б и 5, б). Наблюдается некоторое увеличение их размеров, обусловленное исчезновением наиболее мелких зерен.

Таблица 3. Изменение размеров зерен и агрегатов при спекании нанодисперсного нитрида титана [30]

Температура, °С	Размер зерен, мкм	Размер агрегатов, мкм
Исходный порошок	0,01—0,05	—
1000	0,01—0,05	—
1200	0,02—0,08	0,06—0,1
1400	0,8—1,0	0,8—1,0
1500	2—4	—
1900	14—20	—

Таким образом, можно сделать вывод, что центрами роста зерен в образцах становятся не исходные нанодисперсные частицы, а монокристалльные образования (размерами до 0,15 мкм) на их основе. Они формируются на основе групп дискретных частиц (3—15 и более) за счет хемокоалесценции при $T_{сп} = 1000$ °С. Предполагается, что последняя вызвана присутствием кислорода на поверхности исходных частиц. Известно, что даже в стехиометрическом нитриде титана имеются вакансии как в подрешетке азота, так и в подрешетке титана [21]. Растворение кислорода в TiN и замещение им азота активируют диффузионную коалесценцию частиц — происходит явление хемокоалесценции (первичной рекристаллизации), в результате чего поликристаллические агрегаты превращаются в монокристалльные зерна.

После образования монокристалльных зерен с высокоугловыми границами, способными к передвижению, происходит собирательная (вторичная) рекристаллизация нитрида титана, которая сопровождается уменьшением искажений решетки (см. рис. 8, б), ростом областей когерентного рассеяния (см. рис. 8, а) и размера зерен (см. табл. 3). С повышением температуры спекания до 1700 °С период решетки возрастает и приближается по значению к периоду дисперсного порошка (см. рис. 8, в).

Заметный рост зерен проходит уже при температуре спекания 1300 °С (начальная температура рекристаллизации) и основной структурной составляющей образцов являются монокристаллические зерна. При этой температуре в TiN образцах формируются крупные зерна с ободком заключенных в них пор (см. рис. 5, в). Как видно из рис. 3, а и 5, а на гистограммах распределения зерен в TiN имеется второй максимум. Это свидетельствует о развитии аномальной рекристаллизации, вызванной отрывом пор от границы, начиная с температуры 1300 °С. Подобная рекристаллизация в TiN в данной работе установлена впервые, однако раньше она была обнаружена при исследовании спекания субдисперсных порошков ZrO_2 , Al_2O_3 , $BaTiO_3$ и др. Аномальная рекристаллизация имела место также при спекании AlN [33]. Как и для TiN, она обусловлена появлением границ зерен с высокой подвижностью. Однако если в нитриде титана это вызвано отрывом границ от зернограничных пор, то в нитриде алюминия — протеканием политипных превращений.

Результаты электронной микроскопии подтверждены изменением размеров областей когерентного рассеяния в нитриде титана (см. рис. 8, а). При спекании в вакууме размер ОКР резко возрастает, начиная с температуры

1300 °С, а при спекании в среде азота размер кристаллов растет вдвое быстрее. Высокую скорость роста ОКР в интервале температур 1450—1600 °С наблюдали также в [24].

Рост периода решетки при повышении температуры до 1300 °С в вакууме и 1500 °С в азоте в основном связан со снятием микронапряжений в нанодисперсных частицах нитрида титана (см. рис. 8, б). Дальнейшее повышение температуры приводит к более заметному росту параметра решетки при спекании в вакууме, чем в азоте (см. рис. 8, в). Автор считает, что это связано с более активной очисткой поверхности порошка от хемадсорбированного

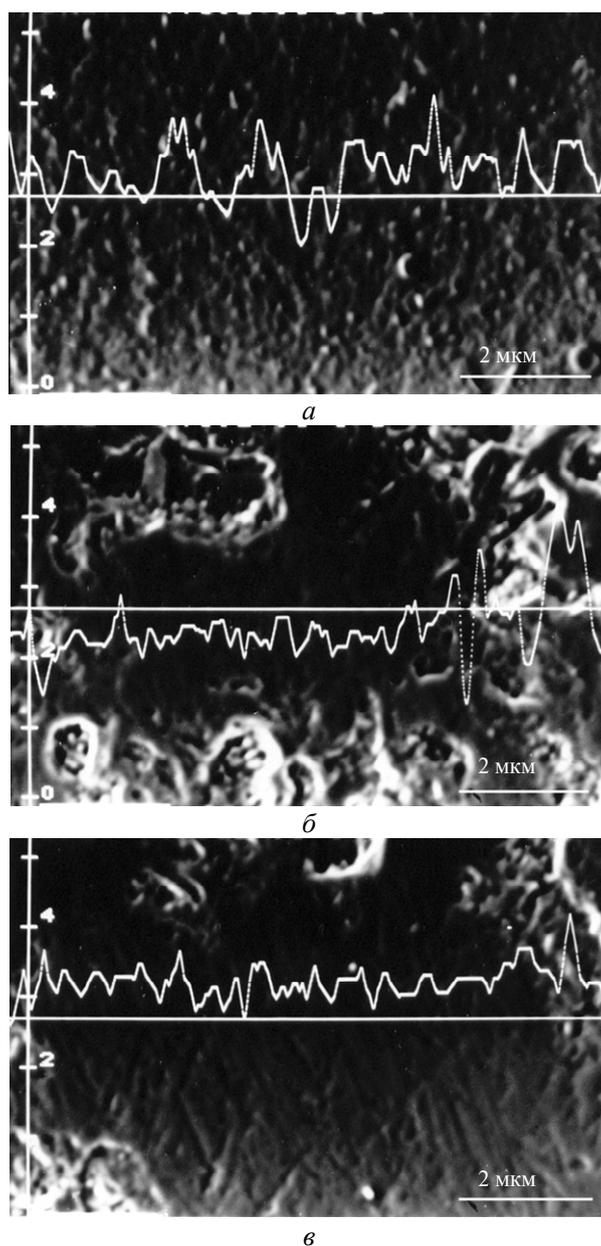


Рис. 7. Распределение кислорода в образцах нитрида титана, спеченных при температуре 1000 (а), 1400 (б), 1600 (в) °С в среде азота.

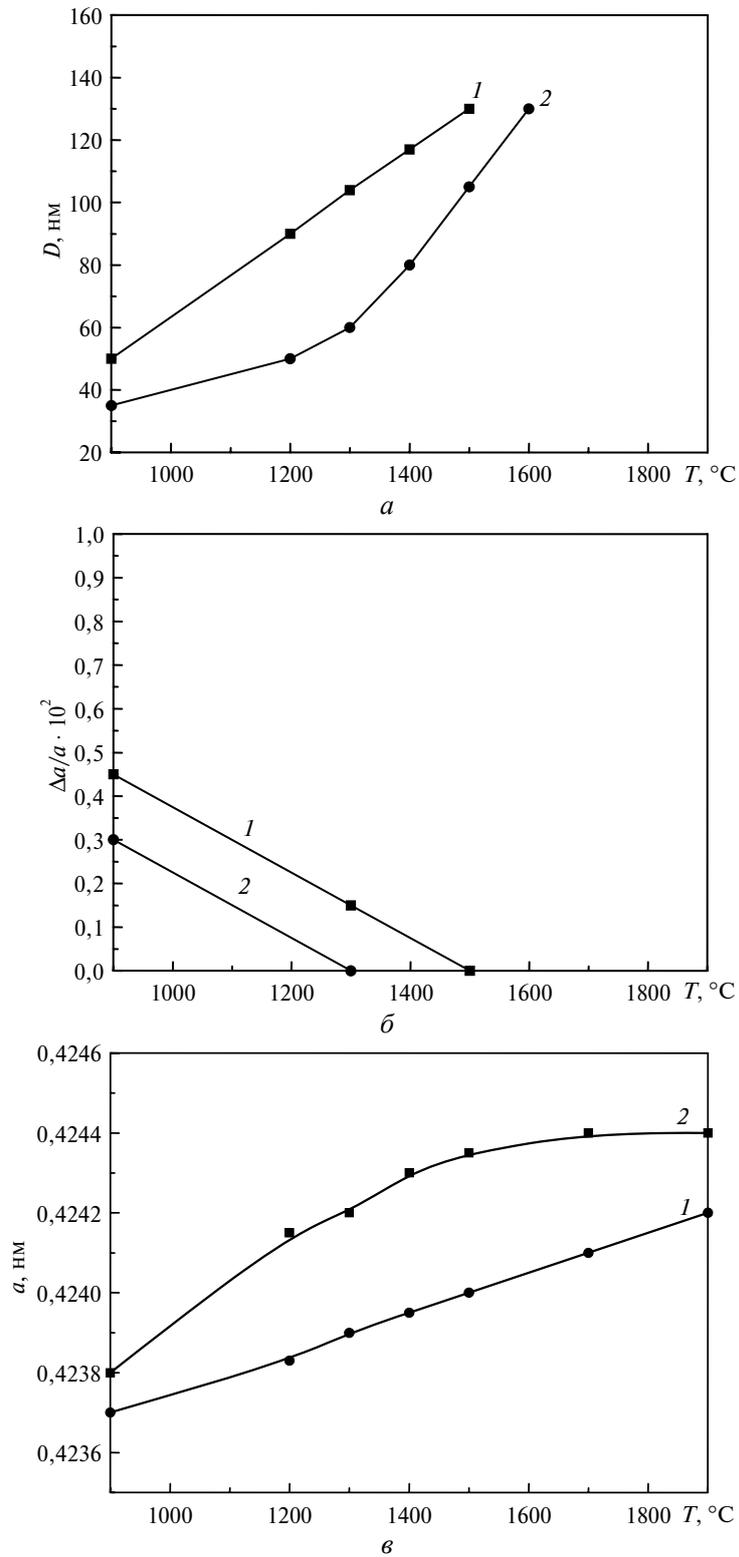


Рис. 8. Зависимость размеров областей когерентного рассеяния D (a), микронапряжений $\Delta a/a$ (b) и периода решетки a (\bar{a}) нанодисперсного нитрида титана от температуры спекания в азоте (1) и вакууме (2).

кислорода в вакууме при температуре до 1000 °С. Повышенное содержание остаточного кислорода, вероятно, растворившегося в решетке нитрида титана при спекании в азоте, отвечает за снижение параметра решетки соединения, превратившегося в оксинитрид. Снижение периода решетки при спекании нанодисперсного нитрида титана из-за растворения кислорода отмечено также в [6].

При 1400—1600 °С и более высоких температурах в TiN формируется однородная зеренная структура, что свидетельствует о развитии нормальной собирательной рекристаллизации (см. рис. 4, 6). Наличие цепочек пор в объеме зерен подтверждает тот факт, что рекристаллизация TiN происходит за счет миграции границы, ранее оторвавшейся от пор. В случае TiC границы мигрируют вместе с порами, которые создают силу противодействия миграции. Именно эта особенность определяет тот факт, что при $T_{сп} = 1700$ °С в образцах TiN размер зерен достигает 15 мкм и более (рис. 9), а в образцах TiC — только 2—3 мкм [34]. С ростом температуры спекания до 1600—2000 °С размер монокристаллических зерен увеличивается.

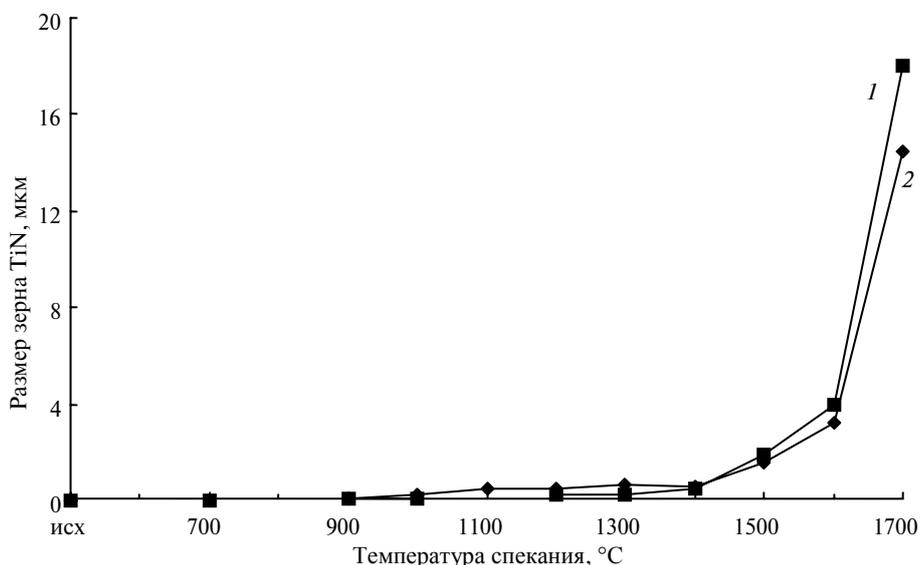


Рис. 9. Рост зерна нитрида титана в зависимости от температуры спекания в азоте (1) и вакууме (2).

Как следует из данных, приведенных на рис. 7, кислород сосредоточен в границах зерен, при этом с ростом температуры спекания его содержание уменьшается. Какие-либо фазы в границах зерен образцов, в том числе и кислородсодержащие, электронными исследованиями не выявлены. Рентгеновские исследования также показывают отсутствие в образцах оксидных фаз. Это позволяет сделать заключение о том, что кислород растворен в TiN и им обогащены приграничные зоны зерен.

По представлениям [35], при свободном спекании нанодисперсных порошков реализуются три стадии массопереноса, определяющие уплотнение и формирование зеренной структуры в материалах: I — зернограничное скольжение, II — поверхностная диффузия; III — зернограничная диффузия.

Результаты структурных исследований автора дают основания заключить, что при спекании плазмохимического TiN также имеют место эти стадии.

Сопоставление морфологических изменений микроструктуры прессовок нитрида титана с их высокой скоростью уплотнения при 1200—1300 °С (см. рис. 2, табл. 3) указывает на то, что процесс образования исходных монокристаллических агрегатов не зависит от кристаллической структуры порошков и обусловлен эффектом сверхпластичности нанодисперсных систем, а именно, зернограничным скольжением. Как показано в работе Эшби [36], зернограничное скольжение способно обеспечить скорость уплотнения на порядок выше, чем диффузионное течение. Сначала зернограничное скольжение протекает в максимально чистом виде благодаря правильной огранке исходных частиц, в результате чего образуются высокопрочные агрегаты без следов изменения исходной огранки зерен. При дальнейшем нагреве агрегаты ведут себя как поликристаллические зерна с дислокационной структурой в виде субзеренных границ, которая может обеспечить деформацию подстройки или аккомодацию как за счет диффузионных процессов, так и за счет перемещения зернограничных дислокаций.

Как установлено автором, стадия монокристаллизации агрегатов TiN сопровождается формированием равноосных зерен. Этот факт может служить подтверждением развития процессов поверхностной диффузии при спекании, т. е., согласно [35], реализации II стадии спекания нанодисперсных порошков.

Протекание собирательной рекристаллизации при $T > 1300$ °С (см. рис. 3 и 5) свидетельствует об определяющей роли при спекании зернограничной диффузии, т. е. по [35] — III стадии спекания. При $T \geq 1600$ °С границы зерен TiN составлены морфологически прямолинейными фрагментами. Это является диагностическим признаком того, что прохождение собирательного роста зерен в таких условиях главным образом контролируется поверхностной энергией.

На основании результатов изучения и анализа структурных превращений при свободном спекании пористых прессовок плазмохимического TiN в интервале 1000—2000 °С можно заключить, что формирование зеренной структуры в получаемом материале обусловлено развитием такой последовательности элементарных процессов: образование беспористых агрегатов частиц (1000—1200 °С) → формирование и гомогенизация твердого раствора TiN—O в агрегатах → монокристаллизация агрегатов и возникновение между ними подвижных границ (1200—1300 °С) → собирательная рекристаллизация (> 1300 °С) → собирательная рекристаллизация, которая происходит путем миграции границ, оторвавшихся от пор (при 1600 °С и выше).

Структурные превращения в образцах нитрида титана проходят качественно подобно наблюдавшимся автором в TiC образцах [37]. Следует отметить, что по имеющимся в литературе данным при формировании структуры нитрида алюминия происходят те же процессы [33]. Аналогично осуществляется формирование поликристаллических агрегатов частиц, их монокристаллизация, образование между ними межзеренных границ и, как следствие, становление их центрами роста новых зерен. Повышенная скорость рекристаллизации нитрида титана по сравнению с карбидом титана также может быть объяснена большей нестабильностью решетки TiN. Дестабилизация решетки в ряду TiC—TiN—TiO связана с ростом плотности электронных состояний на уровне Ферми [22]. Вероятно, именно она определяет снижение технологических трудностей в наносистемах от карбидов к нитридам и далее к оксидам [38].

Развитие зеренной структуры в образцах TiN имеет ряд особенностей в зависимости от среды спекания. При спекании в вакууме при 1500 °С в границах имеет место порообразование, при более высоких ($T \sim 1700$ °С) температурах концентрация пор увеличивается, средний размер возрастает, а расстояние между ними уменьшается, однако их фиксируют в приграничных зонах зерен (см. рис. 4), а границы мигрируют без пор. Такая же ситуация типична для образцов, спеченных в азоте (см. рис. 6). Однако отрыв границ от цепочек пор практически во всем объеме образцов наблюдают уже при температуре 1600 °С.

Результаты оценки движущей силы собирательной рекристаллизации в TiN ΔG при различных температурах (исходя из величины среднего размера зерен), а также тормозящей силы F , вызываемой присутствием пор при расположении их в границах, приведены в табл. 4. Из них видно, что движущая сила рекристаллизации при 1300—1400 °С значительно меньше силы торможения границы, создаваемой порами. Если $\Delta G > F$, то реализуется условие миграции границы с порами, если $\Delta G < F$, то происходит отрыв границы от пор и как следствие — аномальная рекристаллизация (это случай TiN). Из приведенных данных видно, что при спекании TiN для всех случаев F превышает ΔG . С ростом температуры спекания движущая сила рекристаллизации уменьшается. Оцененная сила торможения по размерам зерен R и пор r , заключенных в зернах, превышает движущую силу рекристаллизации во всех случаях. Очевидно, что отрыв пор от границы может произойти, когда движущая сила рекристаллизации превысит силу торможения. Резкий рост зерен при температуре более 1300 °С позволяет заключить, что это произошло именно при данной температуре. Увеличение движущей силы рекристаллизации можно связать с целым рядом факторов (увеличением энергии границы, ее подвижности за счет возрастания коэффициента самодиффузии TiN, флуктуацией энергии решетки из-за роста ее нестабильности и др.).

Изменение плотности образцов TiN, спеченных в различных средах, с ростом температуры возрастает, не достигая 100 %. Появление пор в границах при температуре 1500—1600 °С, т. е. при высокоплотном (~ 94 %) состоянии, можно связать с диссоциацией TiN. Появление вакансий вследствие этого активизирует, с одной стороны, уплотнение, с другой — способствует появлению микропористости в границах как источника силы, тормозящей миграцию границ и, соответственно, рост зерен. Подобной особенностью структурного изменения TiN и его воздействия на плотность и микроструктуру образцов в целом можно объяснить более значительное укрупнение зерен в образцах, спеченных в азоте, чем в вакууме при температуре 1700 °С (см. рис. 9). В среде N₂ процесс обеднения TiN азотом менее интенсивен, чем в вакууме, порообразование в границах меньше и, как следствие, сила торможения ниже (см. табл. 4). Отрыв границы от пор в этом случае проходит при более низкой движущей силе рекристаллизации.

Твердость по Виккерсу спеченных нанодисперсных материалов составляет 14,0—14,2 ГПа, что несколько выше твердости горячепрессованного нитрида 13,5 ГПа [19], но ниже твердости спеченного TiN 16,4 ГПа, полученных нами из обычного дисперсного порошка. Очевидно, что снижение твердости в данном случае может быть связано с существенным ростом зерен, наличием остаточной пористости или с присутствием обогащенных кислородом фаз на межзеренных границах, снижающих их чистоту и прочность.

Таблица 4. Результаты оценки движущей силы рекристаллизации ΔG и силы противодействия, создаваемой порами F , при спекании TiN в различных средах

Среда спекания	Вакуум		Азот	
	$T_{сп}, ^\circ\text{C}$	1300	1700	1400
$\Delta G \cdot 10^{-7}, \text{Дж/м}^3$	7,0	2,0	4,1	2,2
$F \cdot 10^{-7}, \text{Дж/м}^3$	25,0	4,2	8,0	3,0

ВЫВОДЫ

Показано, что при уплотнении свободно спекаемого нанодисперсного порошка нитрида титана усадка прессовки начинается при 1000 °С, активнее протекает в вакууме, чем в азоте, и заканчивается при 1650 °С. Максимальная плотность материалов не превышает 95 % от теоретической. Сопоставлены морфологические изменения структуры TiN со скоростью уплотнения и данными рентгеновского фазового и структурного анализа.

Определено, что спекание нитрида титана происходит в твердой фазе. Механизм формирования зеренной структуры в образцах — протекание собирательной рекристаллизации. Центрами роста зерен в образцах TiN становятся не исходные нанодисперсные частицы, а монокристалльные образования (размерами до 0,15 мкм) на их основе. Они формируются на основе групп дискретных частиц (3—15 и более) за счет хемокоалесценции при $T_{сп} = 1000$ °С. Предполагается, что последняя вызвана присутствием кислорода на поверхности исходных частиц порошка. Растворение кислорода в TiN и изоморфное замещение им азота способствует диффузионной коалесценции частиц — возникает явление хемокоалесценции, в результате чего поликристаллические агрегаты превращаются в монокристалльные зерна.

Определена начальная температура собирательной рекристаллизации для TiN — 1300 °С. Впервые установлено протекание аномальной рекристаллизации в нитриде титана при $T_{сп} = 1300$ —1400 °С. Показано, что такая рекристаллизация вызвана отрывом границы от цепочки пограничных пор. Миграция межзеренных границ, оторвавшихся от пор, определяет тот факт, что при $T_{сп} = 1700$ °С в образцах TiN размер зерен достигает 15 мкм и более.

Показано, что порообразование при спекании нитрида титана при температуре выше 1500 °С можно объяснить реакцией газовой выделения в границах зерен, вызванной разложением нитрида титана. С одной стороны, это активирует уплотнение, с другой — способствует появлению микропористости в межзеренных границах как источника силы, тормозящей миграцию границ и, соответственно, рост зерен. Этим можно объяснить более значительное укрупнение зерен в образцах, спеченных в азоте, чем в вакууме при температуре 1700 °С.

Твердость по Виккерсу полученных материалов составляет 14,2 ГПа — ниже на 13 % по сравнению с твердостью спеченных материалов из обычных дисперсных порошков.

Автор благодарит научного консультанта работы к. т. н. М. А. Кузенкову; д.ф.-м. н. Г. С. Олейник за помощь в проведении структурных исследований и плодотворную дискуссию; В. В. Шумейко за помощь в проведении рентге-

новских исследований; д. т. н. В. А. Жилиева за ценные критические замечания.

Подано результати з вивчення вільного спікання нанодисперсного нітриду титану в різних середовищах. Співставлено морфологічні зміни структури зі швидкістю ущільнення та даними рентгенівського фазового і структурного аналізу. Показано, що завдяки розчиненню кисню і ізоморфному заміщенню ним азоту в TiN відбувається хемокоалесценція часточок та їх перетворення на монокристалні агрегати, які стають центрами збирального росту. Встановлено протікання аномальної рекристалізації в нітриді титану при $T_{сн} = 1300$ °С. Показано, що збиральну рекристалізацію TiN визначає міграція міжзеренних границь, що відірвалися від пор.

Ключові слова: нанодисперсний порошок, нітрид титану TiN, вільне спікання, структура, морфологія, рекристалізація.

The pressureless sintering of nanodispersed titanium nitride was studied in different conditions. Morphological development of structure and X-ray phase and structural analysis has been compared. It was shown that due to oxygen dissolution and isomorphic substitution of nitrogen in TiN the highly mobile complexes develop and migration of them provide for chemicoalescence of particles and its transformation in monocrystalline aggregates. Such monocrystalline aggregates become the centers of secondary recrystallization. The development of anomalous recrystallization in titanium nitride at $T_{sint} = 1300$ °C has been established. The secondary recrystallization is predetermined by migration of grain boundaries detached from pores.

Key words: nanodispersed powder, titanium nitride TiN, pressureless sintering, structure, morphology, recrystallization.

1. Скорород В. В. Некоторые проблемы технологии получения, исследования структуры и свойств нанокристаллических материалов // Нанокристаллические материалы: Сб. науч. тр. — Киев: ИПМ им. И. Н. Францевича НАН Украины, 1998. — С. 4—13.
2. Gleiter H. Nanocrystalline materials // Progr. Mater. Sci. — 1989. — **33**, N 3. — P. 223—315.
3. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 224 с.
4. Uyeda R. Studies of ultrafine particles in Japan: Crystallography. Methods of preparation and technological applications // Progr. Mater. Sci. — 1991. — **35**, N 1. — P. 1—92.
5. Andrievski R. A. Compaction and sintering of ultrafine powders // Int. J. Powder Metall. — 1994. — **30**, N 1. — P. 59—66.
6. Groza J. R., Curtis J. D., Kramär M. Field-assisted sintering of nanocrystalline titanium nitride // J. Am. Cer. Soc. — 2000. — **83**, N 5. — P. 1281—1283.
7. Андрієвський Р. А. Направления современных исследований в области наночастиц // Порошк. металлургия. — 2003. — № 11/12. — С. 96—101.
8. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. — Noyes, Westwood, NJ: William Andrew. Publ., 1996. — 343 p. — <http://books.google.com.ua>
9. Penilla E., Wang J. Pressure and temperature effects on stoichiometry and microstructure of nitrogen-rich TiN thin films synthesized via reactive magnetron DC-sputtering // J. Nanomaterials. — 2008. — Article ID 267161 (9 p.), doi:10.1155/2008/267161. — <http://174.129.230.62/journals/jnm/2008/267161.html>
10. Jeyachandran Y. L., Venkatachalam S., Karunakaran B. et al. Bacterial adhesion studies on titanium, titanium nitride and modified hydroxyapatite thin films // Mater. Sci. Eng. — 2007. — **27**, N 1. — P. 35—41.
11. Chung K. H., Liu G. T., Duh J. G., Wang J. H. Biocompatibility of a titanium-aluminum nitride film coating on a dental alloy // Surf. Coat. Technol. — 2004. — **188—189**. — P. 745—749.
12. Titanium nitride gives surgeons more options // Medicine & Health., United Kingdom, November 2004. — <http://www.allbusiness.com/3471137-1.html>

13. *Nakayama T., Wake H., Ozawa K. Kodama H.* Use of a titanium nitride for electrochemical inactivation of marine bacteria // *Environ. Sci. Technol.* — 1998. — **32**, N 6. — P. 798—801.
14. *Niyomsoan S., Grant W., Olson D. L., Mishra B.* Variation of color in titanium and zirconium nitride decorative thin films // *Thin Solid Films.* — 2002. — **415**, N 1—2. — P. 187—194.
15. *Cyster L. A., Grant D. M., Parker K. G., Parker T. L.* The effect of surface chemistry and structure of titanium nitride (TiN) films on primary hippocampal cells // *Biomolecular Engineering.* — 2002. — **19**, N 2—6. — P. 171—175.
16. *Suni I., Mäenpää M., Nicolet M. A., Luomajärvi M.* Thermal stability of hafnium and titanium nitride diffusion barriers in multilayer contacts to silicon // *J. Electrochem. Soc.* — 1983. — **130**, N 5. — P. 1215—1218.
17. *Кайдаш О. Н., Кузенкова М. А., Маринич М. А., Манжелев И. В.* Исследование коррозионной стойкости керметов на основе нитрида титана // *Порошк. металлургия.* — 1991. — № 1. — С. 77—81.
18. *Самсонов Г. В.* Нитриды. — Киев: Наук. думка, 1969. — 277 с.
19. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справ. / Под ред. П. А. Андриевского, И. И. Спивака.* — Челябинск: Металлургия, 1989. — 368 с.
20. *Lengauer W.* Properties of bulk δ -TiN_{1-x} prepared by nitrogen diffusion into titanium metal // *Journal of Alloys and Compounds.* — 1992. — **186**, N 2. — P. 293—307.
21. *Lengauer W.* Transition metal carbides, nitrides and carbonitrides // *Handbook of ceramic hard materials / Ed. R. Riedel.* — Weinheim: Wiley-VCH, 2000. — V. 1. — P. 202—252.
22. *Жуляев В. А.* Актуальные проблемы материаловедения тугоплавких фаз внедрения // *Тр. II междунар. Самсоновской конф. “Материаловедение тугоплавких соединений”.* — Киев: ИПМ НАН Украины, 2010. — С. 7.
23. *Yamamoto R., Murakami S., Matuyama K.* High-temperature, mechanical properties of hot-pressed TiN with fine grain size // *J. Mater. Sci.* — 1998. — **33**. — P. 2047—2052.
24. *Згалац-Лозинский О. Б., Буланов В. Н., Тимофеева И. И. и др.* Спекание нанокристаллических порошков тугоплавких соединений. II. Неизотермическое спекание нанокристаллических порошков нитрида титана // *Порошк. металлургия.* — 2001. — № 11/12. — С. 40—50.
25. *Castro D. T., Ying J. Y.* Synthesis and sintering of nanocrystalline titanium nitride // *Nanostruct. Mater.* — 1997. — **9**. — P. 67—70.
26. *Грабис Я. П., Миллер Г. Н., Хейдемане М. Г., Тенас А. В.* Образование нитридов переходных металлов в высокотемпературном потоке азота // *Докл. II Вессоюзн. симпозиума по плазмохимии.* — Рига: Зинатне, 1975. — С. 164—167.
27. *Миркин Л. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. — М.: Физматгиз, 1961. — 863 с.
28. *Горелик С. С., Расторгуев Л. И., Скаков Ю. А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. — М.: Металлургия, 1970. — 366 с.
29. *Mendelson M. I.* Average grain size in polycrystalline ceramics // *J. Am. Cer. Soc.* — 1969. — **52**, N 8. — С. 443—446.
30. *Кузенкова М. А., Олейник Г. С.* Геометрические и структурные особенности рекристаллизации при спекании малых частиц тугоплавких нитридов // *Процессы взаимодействия на границе раздела фаз: Сб. науч. тр.* — Киев: ИСМ АН УССР, 1982. — С. 7—12.
31. *Троцкий В. Н.* Неравновесность ультрадисперсных порошков нитридов // *Дисперсные кристаллические порошки в материаловедении.* — Киев: ИПМ АН УССР, 1980. — С. 109—112.
32. *Кузенкова М. А., Кайдаш О. Н., Олейник Г. С., Шумейко В. В.* Спекание и рекристаллизация ультрадисперсного порошка нитрида титана // *Сб. научн. трудов “Физико-химия и технология дисперсных порошков”* — Киев: ИПМ АН УССР, 1984. — С. 82—86.
33. *Олейник Г. С., Кузенкова М. А., Шевченко О. А.* Механизм формирования самоармированных AlN-материалов // *Электронная микроскопия и прочность материалов.* — Киев: ИПМ НАН Украины, 1994. — С. 78—94.
34. *Кайдаш О. Н.* Эволюция зеренной структуры при спекании нанодисперсных порошков карбида и нитрида титана // *Сверхтв. материалы.* — 1998. — № 6. — С. 26—36.
35. *Шориоров М. Х., Алымов М. И.* Ультрадисперсные и аморфные материалы в технологии порошковой металлургии // *Материаловедение.* — 1997. — № 1. — С. 51—54.
36. *Ashby M. F. Verral R. A.* Diffusion-accomodated flow and superplasticity // *Acta metallurgica.* — 1973. — **21**, N 2. — P. 53—61.

37. *Kaidash O. N.* Effect of oxygen on sintering plasmachemical powders of nonoxide high-melting compounds // *Ceram. Intern.* — 2000. — **26**. — P. 303—313.
38. *Хасанов О. Л., Двилис Э. С., Бикбаева З. Г.* Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. — Томск: Изд-во. Томского политехнического университета. — 2008. — 196 с.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 09.03.10