

# Получение компактного нитрида ванадия с применением подхода окислительного конструирования и исследование его свойств

А. В. Шокодько, А. А. Ашмарин, А. С. Чернявский,  
Л. И. Шворнева, Г. Ю. Юрков, К. А. Солнцев

---

С применением подхода окислительного конструирования получен компактный нитрид ванадия в виде готового изделия. Нагрев образцов осуществляли резистивным методом в среде газообразного азота. Проведен комплекс физических исследований полученного материала.

**Ключевые слова:** керамика, нитрид ванадия, компактные нитриды, окислительное конструирование, резистивный нагрев.

---

The compact nitride of vanadium in the form of final product was obtained using the approach of oxidative construction. Heating of the samples was carried out by a resistive method in the nitrogen gas environment. The complex of physical studies of the received material was carried out.

**Keywords:** ceramics, nitride of vanadium, compact nitrides, oxidative constructing, resistive heating.

---

## Введение

В настоящее время нитриды тугоплавких металлов, получаемые в виде консолидированных материалов методами порошковой металлургии или в виде пленочных покрытий, благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств применяют в качестве защитных, декоративных и сверхпроводящих изделий.

Ранее была показана возможность применения подхода окислительного конструирования для получения нитридов металлов подгруппы титана [1].

Цель данной работы — апробировать одностадийный способ окислительного конструирования для получения готового керамического изделия, из металлических ванадиевых заготовок в среде газообразного азота, для получения компактного нитрида ванадия.

## Методика эксперимента

Нитрид ванадия получен из ванадиевой полосы марки ВнПл-1 и газообразного азота квалификации ОСЧ (ГОСТ 9293-74), очищенного от следов кисло-

рода посредством пропускания его через печь, заполненную циркониевой стружкой, нагретой до 450 °С. Давление азота в реакционной камере составляло 150–170 кПа и поддерживалось постоянным на протяжении всего эксперимента.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поверхности образцов и порошков, приготовленных из фрагментов синтезированных компактных нитридов, проводили на дифрактометре ShimadzuXRD-6000 в интервале углов  $2\theta = 20 - 80^\circ$  с использованием  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ). Идентификацию дифрактограмм проводили исходя из интернационального банка порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Изображения растровой электронной микроскопии (РЭМ) поперечных сколов получали на приборе CarlZeissNVISION 40. Энергодисперсионный анализ проводили на аппарате JEOLJSM6380 LA. Пикнометрическую плотность определяли с использованием прибора OhausAR-2140. Микротвердости полученных образцов нитрида ванадия измеряли на приборе MicrohardnesstesterDURAMINI. Сверхпроводящие свойства полученного материала — на приборе Quantumdesignppms.

### Результаты и обсуждение

В результате экспериментальной работы были установлены оптимальные температурно-временные параметры синтеза стехиометрического нитрида ванадия VN. Для нитрида ванадия, полученного с применением подхода окислительного конструирования, характерны остаточные напряжения, которые влияют на смещение его основных рентгенографических пиков (рис. 1).

Остаточные напряжения способны существенным образом изменять свойства материалов [2], оказывая влияние на их поведение при обработке, эксплуатации и даже при хранении. Остаточные напряжения, алгебраически складываясь с рабочими напряжениями, могут их усиливать или ослаблять. Как правило, наиболее опасны растягивающие остаточные напряжения, так как они, складываясь с растягивающими напряжениями от внешних нагрузок, приводят к разрушению, хотя эти нагрузки могут быть и не велики [3].

Для измерения остаточных напряжений возникающих в нитриде ванадия в процессе его получения, используя методику окислительного конструирования, применяли оригинальную рентгеновскую методику [4], которая по сравнению со стандартным методом “ $\sin^2\psi$ ” дает возможность избежать ошибок в измерении параметров решетки, связанных с

концентрационной неоднородностью твердого раствора внедрения азота. При измерении остаточных напряжений методом “ $\sin^2\psi$ ” величина деформации решетки рассчитывается из следующего соотношения

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

где  $\nu$  — коэффициент Пуассона;  $E$  — модуль Юнга;  $\psi$  — угол между нормалью к поверхности образца и нормалью к плоскости отражения (вектором дифракции).

В [4] было показано, что для оценки остаточных напряжений можно анализировать параметры решетки зерен, в которых разные плоскости отражения параллельны плоскости образца, то есть при  $\psi = 0$ . В этом случае соотношение (1) сводится к следующему:

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

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

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

$$\left( \frac{\nu}{E} \right)_{hkl} = S_{11} + J\Gamma, \quad (3)$$

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

$$\Gamma = \frac{h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \text{ — ориентационный фактор.}$$

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

$$\Delta a_{\sigma} = 2a_0 \sigma_{\text{ост}} K_{hkl}. \quad (4)$$

Совместное решение уравнения (4) для любой пары рефлексов  $(h_1 k_1 l_1)$  и  $(h_2 k_2 l_2)$ , имеющих различные значения  $K_{hkl}$ , позволяет найти величину остаточных напряжений:

$$\sigma_{\text{ост}} = \frac{a_{h_1 k_1 l_1} - a_{h_2 k_2 l_2}}{2(a_{h_2 k_2 l_2} K_{h_1 k_1 l_1} - a_{h_1 k_1 l_1} K_{h_2 k_2 l_2})}. \quad (5)$$

Используя литературные данные по модулю Юнга и коэффициенту Пуассона [5], а также рассчитанные из дифрактограмм параметры кристалли-

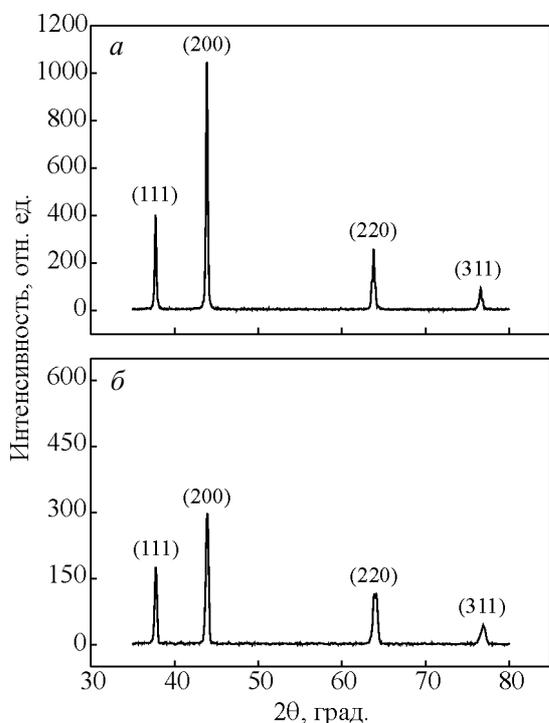


Рис. 1. Дифрактограмма синтезированного компактного нитрида ванадия в виде: а — порошка, б — пластины.

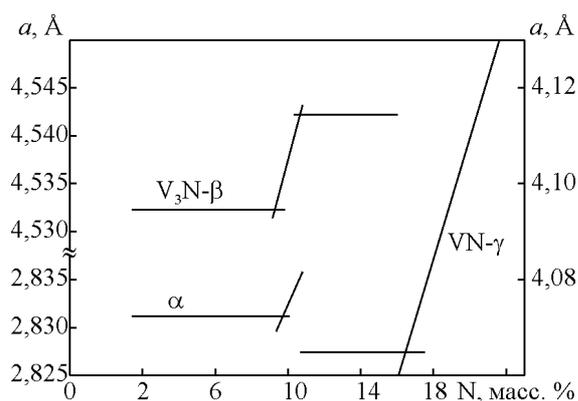


Рис. 2. Зависимость периода решетки нитрида ванадия от содержания азота масс. % [7].

ческой решетки различных рефлексов, по описанной выше методике было оценено значение напряжения, возникающего в образцах нитрида ванадия, полученных с применением подхода окислительного конструирования, оно составило  $\sigma = +3,4$  ГПа, что характеризует его как растягивающее.

Нитрид ванадия VN обладает широкой областью гомогенности по азоту — 16,4–21,6 масс. % [6], что может также сказываться на периоде решетки. На

рис. 2 показано изменение периода решетки от содержания азота. Фаза  $V_3N$  гомогенна в области от 9,3 – 10,5 масс. % азота в ванадии. Сплавы до 9,3 % азота двухфазны  $\alpha$ -твердый раствор и фаза  $V_3N$ . С 16,4 – 21,6 масс. % азота гомогенна фаза VN. Рассчитанные из дифрактограмм параметры решетки для порошка нитрида ванадия хорошо согласуются с литературными данными ( $a = 4,123 - 4,126$  Å) [7].

На изображениях РЭМ (рис. 3) при малых увеличениях (а, б) отчетливо видно, что образующиеся кристаллиты имеют столбчатую форму и нормально ориентированы по отношению к плоскости поверхности исходной металлической заготовки. Вблизи поверхности образца наблюдается мелкокристаллитная структура, которая приобретает столбчатую форму в массиве VN, что характерно для литых материалов. В геометрическом центре образца имеется область ориентированных параллельно поверхности пор, образование которых вероятно связано с особенностями получения материала с применением подхода окислительного конструирования. При бóльших увеличениях (рис. 3в, г) внутри кристаллитных образований заметно незначительное количество пор, связанное, возможно, с наличием

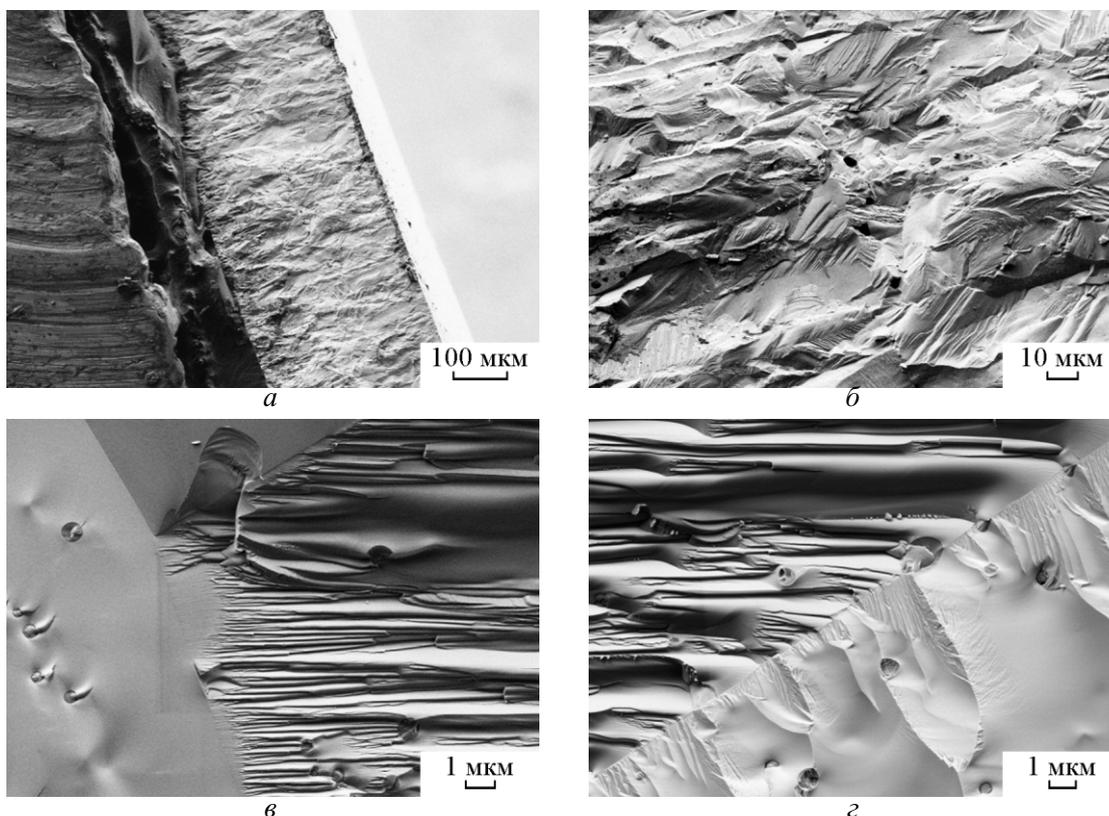


Рис. 3. РЭМ сколов нитрида ванадия при разных увеличениях.

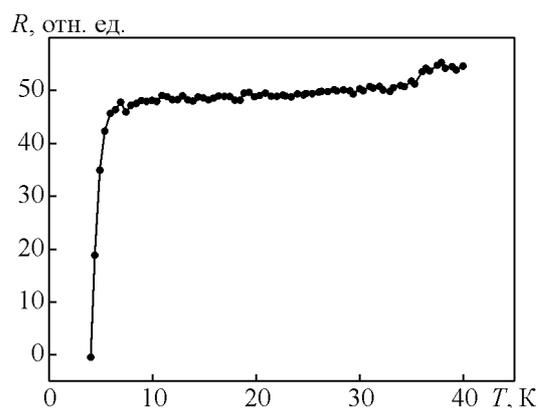


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления  $R$  нитрида ванадия.

химических примесей в исходном металле, отсутствие которых приводит к образованию плотного нитрида ванадия.

Сопоставительный анализ экспериментальных и литературных данных показывает (таблица), что значения микротвердости нитрида ванадия, полученного с применением подхода окислительного конструирования, не уступает значениям, измеренным для полученного классическим способом материала. Расхождение в значениях плотности может быть связано с наличием определенного количества закрытых пор, имеющих в материале в связи с особенностями его получения.

Таблица

Физические характеристики нитрида ванадия

Характеристика	Экспериментальные данные	Литературные данные [7]
Микротвердость HV	$1222 \pm 143$ (нагрузка — 200 г, 15 с)	$1520 \pm 115$ (нагрузка 50 г)
	$1470 \pm 170$ (нагрузка — 100 г, 15 с)	
Пикнометрическая плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	5,968	6,040

На температурной зависимости электросопротивления синтезированного нитрида ванадия от-

четливо наблюдается сверхпроводящий переход в области 6 К (рис. 4).

## Выводы

Показана возможность применения подхода окислительного конструирования для получения компактного нитрида ванадия в виде готового изделия. Проведен комплекс физических исследований полученного материала (микротвердость, плотность, сверхпроводимость) и сопоставление со свойствами материалов, полученных классическими методами.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-33034 МОЛ\_А\_ВЕД.*

*Исследование выполнено в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” (соглашение о предоставлении гранта в форме субсидии № 8439).*

## Литература

- Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение монолитного нитрида титана. Перспективные материалы, 2008, № 1, с. 56 – 59.
- Биргер И.А. Остаточные напряжения. М.: МАНГИЗ, 1963, 232 с.
- Металловедение. В 2-х т. Т. II Под общ. ред. В.С. Золотаревского. М.: Издательский Дом МИСиС, 2009, 528 с.
- Бецофен С.Я., Плихунов В.В., Ашмарин А.А. Рентгеновская методика оценки остаточных напряжений после формообразующей дробеструйной обработки. Металлы, 2008, № 2, с. 64 – 74.
- Latella V.A., Gan B.K., Davies K.A., McKenzie D.R., McCulloch D.G. Titanium nitride/vanadium nitride alloy coatings: mechanical properties and adhesion characteristics. Surface & Coatings Technology, 2006, v. 200, p. 3605 – 3611.
- Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1972, 160 с.
- Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1963, 398 с.

Статья поступила в редакцию 6.09.2012 г.

**Шокодько Александр Владимирович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), младший научный сотрудник. Специалист в области металлургии и термической обработки металлов. E-mail: shokodjko@rambler.ru.

**Ашмарин Артем Александрович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области рентгенофазового анализа. E-mail: ashmarin\_artem@list.ru.

**Шворнева Людмила Ивановна** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области рентгенофазового анализа.

**Юрков Глеб Юрьевич** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области электронной микроскопии и разработки методов создания и исследования композиционных материалов, взаимосвязи структуры и свойств нанокмполитов, влияния свойств наноразмерных наполнителей на свойства композиционных материалов. E-mail: gy\_yurkov@mail.ru.

**Чернявский Андрей Станиславович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии и материаловедения. E-mail: andreych\_01@mail.ru.

**Солнцев Константин Александрович** — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (г. Москва), доктор химических наук, академик РАН, директор Института. Специалист в области неорганической химии и материаловедения, e-mail: ksolnsev@mtu-net.ru.