

Получение монолитного нитрида титана

К. Б. Кузнецов, А. П. Стецовский, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев

Окислительным конструированием тонкостенной керамики (ОКТК) впервые получены образцы монолитного нитрида титана, что подтверждено результатами рентгенофазовых исследований и измерением электропроводности.

Введение

Химически стойкие, тугоплавкие нитриды переходных металлов привлекают внимание широкого круга специалистов в связи с перспективностью применения этих материалов на практике. В частности, нитрид титана, обладающий высокими значениями электропроводности и твёрдости, интересен для применения в электротехнике.

В настоящее время нитрид титана известен только в виде трудноспекаемых порошков или тонких плёнок, получаемых непосредственным действием азота, аммиака или других азотосодержащих соединений на титан или его гидриды; восстановлением оксидов титана в присутствии азота или аммиака; термической диссоциацией соединений, содержащих титан и азот; осаждением нитридов из газовой фазы и др. [1].

Получение монолитного нитрида титана может представлять интерес как в прикладном отношении, так и для развития фундаментальных исследований в области материаловедения.

Электропроводность нитрида титана больше электропроводности чистого титана, следовательно, электрическое сопротивление титановой преформы в процессе нитридации должно изменяться в пределах, позволяющих осуществлять её нагрев прямым пропусканием электрического тока на протяжении всего процесса. Это обстоятельство даёт основание использовать для получения монолитного нитрида титана технологию ОКТК [2–7], применяя в качестве окислителя азот.

Экспериментальная часть

Решение задачи получения монолитного нитрида титана было осуществлено нами с помощью установки, схема которой представлена на рис. 1.

Основным элементом установки является реактор 3, изготовленный из круглой кварцевой колбы с диаметром сферы 200 мм. Горловина колбы закрыта фторопластовой пробкой 4, через которую в центр колбы введены два токоввода 2, выполненных из медных стержней диаметром 8 мм. На концах токовводов имеются зажимы для крепления преформы, в качестве которой использовались пластины из титановой фольги длиной 60 мм, шириной 3 мм, толщиной 0,15 и 0,3 мм и проволоки диаметром 0,5 мм. Перед установкой преформы в токовводы её отмывали в ацетоне марки ХЧ и сушили на открытом

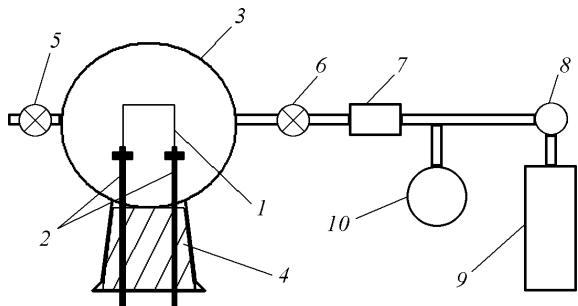


Рис. 1. Схема установки для получения монолитного нитрида титана по технологии ОКТК. 1 – преформа; 2 – токовводы; 3 – реактор; 4 – пробка из фторопласта; 5 – выпускной кран; 6 – выпускной кран; 7 – печь с циркониевой стружкой; 8 – редуктор; 9 – газовый баллон с азотом; 10 – буферная камера.

воздухе при комнатной температуре. С помощью зажимов преформу крепили на токовводах и помещали в реактор. Затем, используя краны 5 и 6, реактор продували газообразным азотом ОСЧ, который пропускали через заполненную циркониевой стружкой, нагретую до температуры 650 °С печь 7, для удаления следов кислорода. После 5 мин продувки ток газа перекрывали. Избыточное давление в реакторе на протяжении всего процесса нитридизации поддерживали с помощью буферной камеры 10. Через токовводы, подключенные к регулируемому источнику тока, преформу нагревали до заданной температуры.

Согласно закону Стефана – Больцмана, температура нагретого тела однозначно определяется подводимой к нему энергией. Вследствие этого, обеспечив поддержание постоянства подводимой к преформе электрической мощности, можно поддерживать ее температуру на заданном уровне. Эта задача в нашей установке решается с помощью системы регулирования, схема которой представлена на рис. 2. Напряжение 220 В от электрической сети через электронный усилитель 1 марки У13Н подается на понижающий трансформатор 2, к выходным клеммам которого подключаются токовводы. Элект-

ронный вольтметр 6 и электронный амперметр 4, подключаемый через трансформатор тока 3, измеряют подаваемое на преформу напряжение и силу проходящего через неё тока, соответственно. Эти сигналы подаются на входы электронного ПИД-регулятора Минитерм-400 5, который вычисляет подводимую к преформе мощность как произведение тока на напряжение и поддерживает ее на заданном уровне, управляя работой усилителя. Система регулирования обеспечивает поддержание температуры (контроль температуры осуществляли оптическим пирометром) преформы на заданном уровне, на протяжении всего синтеза, а также позволяет измерять силу тока и напряжение на образце в реальном времени, благодаря чему в итоге можно рассчитать сопротивление преформы и по изменению этого сопротивления контролировать кинетику процесса нитридизации.

О завершении процесса можно судить по окончанию изменений значений силы тока и напряжения и, следовательно, сопротивления преформ.

По окончании процесса нитридизации преформа приобретала характерный для нитрида титана золотистый цвет. На рис.3 представлена фотография полученных нами образцов из монолитного нитрида титана.

Результаты и их обсуждение

На рис.4 представлены экспериментальные зависимости изменения электрического сопротивления нескольких титановых преформ в процессе их изотермического нагрева в атмосфере азота на установке (рис.1).

Математический анализ этих и других аналогичных кинетических зависимостей $R = f(\tau)$ показал, что все они в пределах точности эксперимента удовлетворительно описываются экспоненциальной функцией вида

$$R = (R_{Ti} - R_{TiN}) \cdot \exp(-k\tau) + R_{TiN}, \quad (1)$$

где R_{Ti} и R_{TiN} — начальное и конечное значение электрического сопротивления преформы, соответственно; k — константа скорости процесса нитридизации; τ — время.

Представляется достаточно очевидным, что величина R_{Ti} является виртуальным значением электрического сопротивления титановой преформы при температуре процесса нитридизации, а R_{TiN} — значение электрического сопротивления образовавшегося нитрида титана.

Значения удельного электрического сопротивления нитрида титана ρ_{TiN} , рассчитанные исходя из

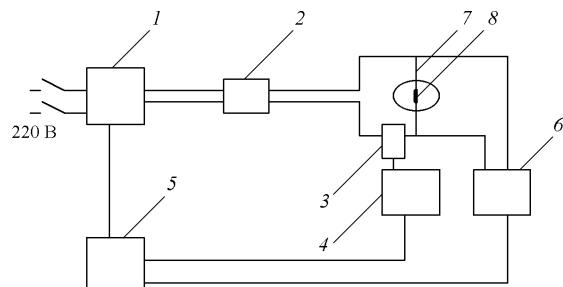


Рис. 2. Блок-схема системы нагрева преформы электрическим током. 1 — усилитель; 2 — трансформатор; 3 — трансформатор тока; 4 — амперметр; 5 — минитерм; 6 — вольтметр; 7 — реактор; 8 — преформа.



Рис. 3. Образцы из монолитного нитрида титана: 1 — спираль, 2 — пластина.

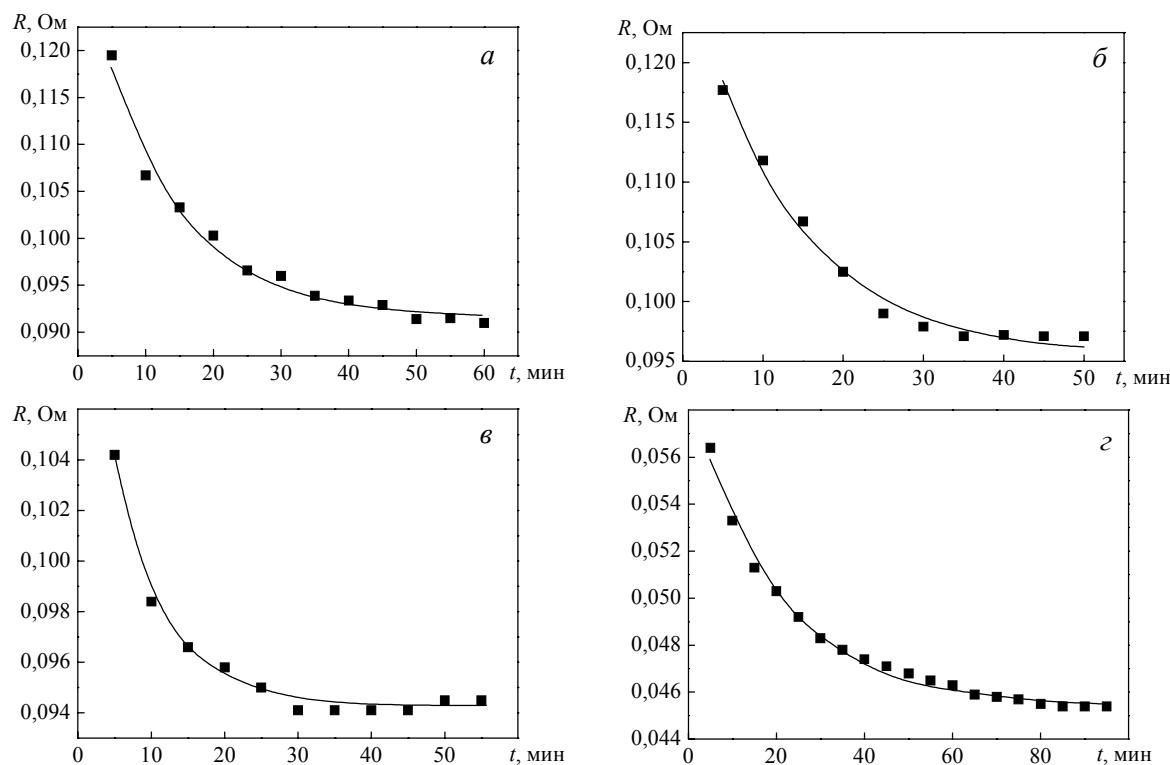


Рис. 4. Экспериментальные зависимости изменения электрического сопротивления титановых преформ из фольги в процессе нитридации. Толщина преформы: *a* – *в* – 0,15 мм; *г* – 0,30 мм. *a* – $T = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$; *б* – $T = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$; *в* – $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$; *г* – $T = 2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

конечных значений электрического сопротивления титановой преформы (R_{TiN}), а также результаты расчета константы скорости k процесса нитридации представлены в таблице.

С увеличением температуры проведения синтеза значение константы скорости k возрастает, что можно интерпретировать как увеличение скорости образования нитрида титана.

Энергия активации процесса нитридации, рассчитанная исходя из значений константы скорости k при различных температурах, составляет 54 кДж/моль. Это позволяет предположить, что скорость процесса нитридации определяется процессом диффузии реагирующих веществ.

На рис. 5 представлены найденные температурные зависимости ρ_{TiN} , а также температурные

зависимости удельного электрического сопротивления двух образцов нитрида титана разной степени нитридации, приведенные в работе [1]. Из данных рис. 4 следует, что полученные нами значения ρ_{TiN} во всем температурном диапазоне практически совпадают со значениями удельного электрического сопротивления нитрида титана, характеризующегося почти полной степенью превращения. Это дает основание утверждать, что полученные нами по технологии ОКТК образцы также являются нитридом титана высокой степени нитридации.

Фазовый состав полученных образцов был исследован на дифрактометре XRD-6000 фирмы “Shimadzu” в интервале углов $30 - 70^{\circ}$ с использованием трубки $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения. Идентификацию рентгенограмм проводили по банку JCPDS (интерна-

Таблица

Значения электрических сопротивлений преформ из титана и нитрида титана и значений ρ_{TiN} в зависимости от температуры

№	Геометрические размеры преформы (длинахтолщинахширина), мм	Температура $T, ^{\circ}\text{C}$	Константа скорости $k, \text{с}^{-1}$	Сопротивление нитрида титана $R_{\text{TiN}}, \text{Ом}$	Удельное электрическое сопротивление нитрида титана $\rho_{\text{TiN}}, \text{мкОм}\cdot\text{см}$
1	60×0,15×3	1600	0,0820	0,092	69
2	60×0,15×3	1800	0,0823	0,096	72
3	60×0,15×3	2000	0,1550	0,095	71
4	60×0,30×3	2000	0,0500	0,045	68

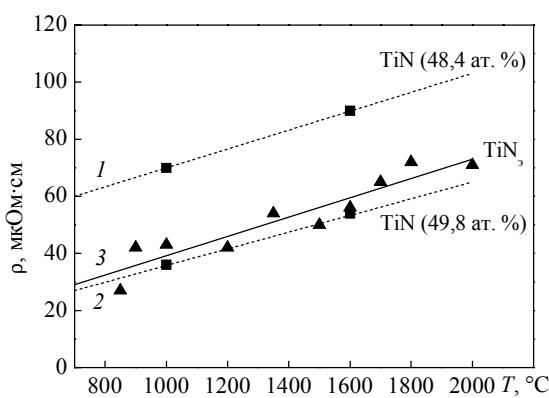


Рис. 5. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления нитрида титана 1, 2 — по данным работы [1]; 3 — результаты наших измерений.

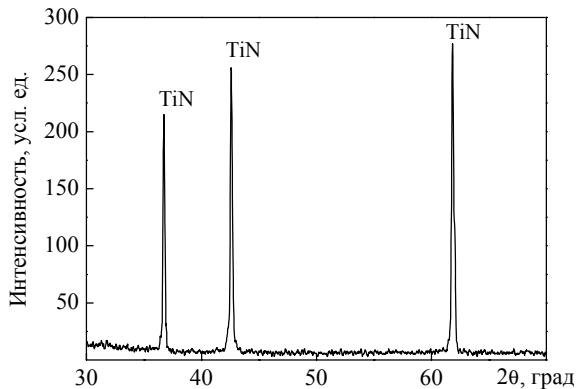


Рис. 6. Рентгенограмма полученного образца монолитного нитрида титана.

циональный банк порошковых дифракционных стандартов).

Съемку рентгенограмм производили с истёртого в порошок образца монолитного нитрида титана.

Обработка результатов РФА полученных образцов показывает наличие в них единственной фазы —

TiN (рис.6), с параметрами элементарной ячейки соответствующими литературным данным для стехиометрического нитрида титана.

Выводы

В результате проведенных исследований впервые получен монолитный нитрид титана в виде изделий: пластин толщиной 0,2 – 0,5 мм и проволоки диаметром ~0,5 мм. Методом рентгенофазового анализа и измерением электропроводности полученных образцов показано, что они являются однофазовыми керамическими материалами из нитрида титана.

Создана достаточно простая в исполнении установка, обеспечивающая возможность реализовывать ОКТК для получения изделий из нитрида титана.

Показано, что ОКТК с успехом может использоваться для синтеза нитрида титана.

Литература

1. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969, 380 с.
2. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики. Доклады АН, 2001, т.378, №4, с.492 – 499.
3. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Кинетика получения рутила прямым окислением титана на воздухе при 850°C. Неорганические материалы, 2004, т.40, №8, с.1 – 5.
4. Войтович Р.Ф., Головко Э.И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. Киев: Наук.думка, 1984, 256 с.
5. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969, 392 с.
6. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов. М.: Машгиз, 1962, 780 с.
7. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов. М.: Металлургия, 1970, 320 с.

Кузнецов Константин Борисович — Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, аспирант. Специализация — неорганическая химия и материаловедение.

Стецовский Артур Петрович — Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, доктор химических наук, ведущий специалист. Специалист в области физической химии и химии твердого тела.

Чернявский Андрей Станиславович — Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, старший научный сотрудник. Специалист в области неорганической химии.

Солнцев Константин Александрович — Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН, академик РАН, директор. Специалист в области химии твердого тела.