

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**Институт металлургии
и материаловедения
им. А.А. Байкова РАН**

80 лет

Москва

ИМЕТ РАН

2018 г.

УДК 669.1; 546.1; 546.3

Институт металлургии материаловедения им. А.А. Байкова РАН – 80 лет.
Сборник научных трудов.
М.: Интерконтакт Наука, 2018, 644 с.

ISBN 978-5-902063-58-2

Сборник подготовлен в связи с 80-летием создания Института Металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. В статьях содержатся материалы по основным направлениям научной деятельности в области металлургии черных, цветных и редкоземельных металлов, материаловедения металлических, керамических, нанокристаллических, композиционных материалов, развития методов исследования состава, структуры и свойств материалов.

Материалы сборника могут представлять интерес для ученых и сотрудников научно-исследовательских и учебных институтов и университетов, промышленных предприятий, работающих в области металлургии черных, цветных и редких металлов, материаловедения неорганических материалов и методов исследования.

Редакционная коллегия

Академик К.А. Солнцев (ответственный редактор), академик О.А. Банных (зам. Ответственного редактора), академик В.М. Бузник, академик В.М. Иевлев, академик Ю.В. Цветков, чл.-корр. РАН М.И. Алымов, чл.-корр. РАН С.М. Баринов, чл.-корр. РАН Г.С. Бурханов, чл.-корр. РАН Григорович К.В., чл.-корр. РАН А.Г. Колмаков, чл.-корр. РАН В.С. Комлев, д.ф.-м.н. С.В. Симаков, к.т.н. О.Н. Фомина (ответственный секретарь)

ISBN 978-5-902063-58-2

© ИМЕТ РАН, 2018

Образование компактной керамики в процессе высокотемпературной нитридации циркониевой фольги

*К.А. Солнцев, А.С. Чернявский, А.И. Огарков, И.А.
Ковалев, С.В. Шевцов, А.А. Ашмарин, Д.В. Просвирнин,
В.Ю. Зуфман, А.В. Шокодько*

ИМЕТ РАН

DOI: 10.30791/978-5-902063-58-2-498-509

Вследствие термической, химической и радиационной стойкости и рекордных показателей механических и электрофизических свойств нитриды металлов подгруппы титана нашли применение в различных отраслях техники: тонкопленочные диффузионные барьеры в микроэлектронике [1-3], защитные и упрочняющие покрытия [4-6], функциональная керамика и конструкционная керамика для ядерной энергетики [7-9]. В зависимости от назначения нитридной керамики используют разнообразные способы, направленные на получение тонкопленочных структур и упрочняющих покрытий различными физическими и химическими методами нанесения (газофазные процессы, вакуумные и плазменные технологии и т.д.), а также на создание объемных изделий посредством компактирования соответствующих порошков. Предложенный в работе [10] подход к синтезу оксидной керамики, успешно решающий проблему создания тонкостенных керамических изделий сложной формы, был реализован для компактных образцов нитридов титана, циркония и гафния объемом $\sim 100 \text{ мм}^3$ [11–12].

Согласно диаграмме состояния системы Zr–N [13] ширина области гомогенности фазы ZrN составляет 34÷50 ат. % (9.5÷13.3 масс.%) по азоту [5, 6]. Следует ожидать, что образующийся нитрид может характеризоваться переменным составом, что должно отразиться на механических и электрофизических свойствах материала. Механизм и кинетика рассматриваемого процесса, а также особенности структуры и свойств получаемой керамики всецело не исследованы.

Цель настоящей работы – характеристика структуры и субструктуры, оценка твердости, электропроводности и радиационной стойкости ZrN, синтезированного в процессе высокотемпературной нитридации

циркониевой фольги, а также установление механизма и кинетических закономерностей процесса.

Материалы и методы исследования

Для сравнения возможных структурно-фазовых изменений, происходящих в материале до и после температуры перитектической реакции (1880°C), нитридизацию образцов длиной 60 мм и сечением 3.0×0.5 мм из фольги циркония марки Э-110 (ТУ 95.166-83) проводили по методике [11] при 1500, 1800, 1965 и 2400°C. Продолжительность процесса для каждой температуры составляла 4, 6, 11, 21, 30, 40, 50 и 60 мин.

Кинетику насыщения циркония азотом экспериментально определяли по приросту массы образца. В процессе нагрева при каждой температуре оценивали изменение электросопротивления образца.

Исследование фазового состава, структуры и морфологии свободной поверхности проводили методами рентгеновской дифрактометрии (РД), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР).

Механические свойства керамики исследовали методом измерительного наноиндентирования. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) определяли шероховатость поверхности керамики на участках сканирования площадью 1×1 мкм², что приблизительно соответствует площади отпечатка индентора. Величина средней шероховатости таких участков поверхности керамики ZrN определена в пределах 7-10 нм, что допускает использование метода наноиндентирования.

Образцы облучали ионами ²⁴Xe¹³⁶ с энергией 167 МэВ до флюенса 5.3×10¹⁴ см⁻² при температуре 20–25°C; общее время облучения 10 сут. Облучение образцов проводили на ускорителе ИЦ-100. Использование ионов ксенона с данной энергией, не являющихся радиоактивными, имитирует осколки деления урана.

Для аттестации образцов компактной керамики на основе нитрида циркония проведено гамма-облучение радионуклидом ⁶⁰Co на радиационно-химической установке МРХ – γ –100.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы, характеризующие исходную структуру циркониевой фольги и начальную стадию нитридизации, приведены на рис. 1. Из них следует, что уже при температуре 1500°C (дифрактограмма 2) происходит образование тонкого нитридного слоя, под которым проявляется

фаза твердого раствора азота в цирконии. При температуре 1800°C (дифрактограмма 3) (вблизи температуры перитектической реакции) толщина нитридного слоя увеличивается и вследствие этого фаза твердого раствора проявляется предельно слабо. При увеличении температуры до 2400 °C (дифрактограмма 4) формируется нитридный слой толщиной до 60 мкм, образованный крупными кристаллитами (рис. 2). Согласно характеру раскола в пределах слоя размер кристаллитов соизмерим с его толщиной. Поверхность центральной части поперечного скола отличается от поверхности скола внешнего слоя морфологией и меньшим размером зерен. Качественная оценка наличия элементов в составе материала указывает на присутствие азота по всей толщине образца (таблица 1). Таким образом, уже за 4 мин. нитридации при температуре 2400°C азот проникает на всю глубину. Следует ожидать на поверхности материала образования нитрида эквиаомного состава, а во внутренней части – фазы нитрида с недостатком по азоту и твердого раствора азота в цирконии. По мере увеличения времени синтеза происходит рост внешнего нитридного слоя. Дифрактограмма поверхности поперечного скола образца подтверждает ожидаемый состав полученного композита, что сказывается и на характере поверхности скола. Идентифицируемые по дифрактограмме твердые растворы азота в цирконии находятся в центральной части образца, а нитрид – это внешний слой. Для температур 1500 и 1800°C и малых времен процесса нитридации характерно завышенное значение параметра кристаллической решетки по сравнению со значениями для порошкограмм состава ZrN, что указывает на образование нитрида с недостатком по азоту. Разные соотношения интенсивности дифракционных пиков, характерных для всей исследованной группы образцов, есть следствие крупнозеренной структуры металлической заготовки, претерпевшей рекристаллизацию при выходе на режимную температуру. До температуры плавления металла в пределах зерен полиморфный переход ГПУ-структуры металла в ОЦК создает условия для одноориентационной хемозпитаксии кубического нитрида. Образование нитридной фазы можно рассматривать как твердофазный процесс эндотаксии нитрида циркония относительно матрицы (твердый раствор азота в α -Zr предельного состава). Кристаллическая решетка новой фазы на межфазной границе с исходным металлом испытывает растягивающие напряжения (необходимое условие для эпитаксии с относительно большим размерным несоответствием кристаллических решеток). В соответствии с принципом параллельности плотноупакованных плоскостей и плотных направлений сокращающихся фаз следовало бы ожидать ориентационное соотношение:

(111), $[\bar{1}\bar{1}0]$ ZrN \parallel (0001), $[2\bar{1}0]$ α -Zr

1)

Но направление роста $\langle 111 \rangle$ для материала с кристаллической решеткой типа NaCl неблагоприятное. При размерном несоответствии около 0.005 в обоих случаях в плотных направлениях вероятны соотношения (2) и (3):

(100), $[0\bar{1}]$ ZrN \parallel (0001), $[2\bar{1}0]$ $[\bar{1}2\bar{1}0]$ $[\bar{1}\bar{1}20]$ α -Zr

2)

(110), $[\bar{1}\bar{1}0]$ ZrN \parallel (0001), $[2\bar{1}0]$ $[\bar{1}2\bar{1}0]$ $[\bar{1}\bar{1}20]$ α -Zr

3)

На дифрактограммах образцов, полученных в течение 60 мин. при 1500 и 2400°C, все дифракционные пики принадлежат нитриду циркония. При сопоставлении интенсивностей основных отражений на полученных дифрактограммах с эталонной для статистического поликристалла [14] ZrN установлено проявление сильно выраженной текстуры $\langle 110 \rangle$ для 1500°C и $\langle 311 \rangle$ для 2400°C соответственно.

На рис. 3 приведены зависимости, характеризующие изменение массы образца в процессе нитридации при разных температурах. Установлено, что насыщение циркония азотом характеризуется двумя стадиями: первая описывается экспоненциальным законом, вторая хорошо аппроксимируется линейной зависимостью. Точка перехода экспоненциальной стадии в линейную в зависимости от температуры синтеза соответствует 40, 35, 30 и 18 мин. для 1500, 1800, 1965 и 2400°C соответственно. В точке перехода экспоненциальной стадии в линейную доля поглощенного азота от содержащегося в эквипомном составе ZrN составляет 0.24, 0.36, 0.39 и 0.63 для 1500, 1800, 1965 и 2400°C соответственно. Расчет в аррениусовских координатах для экспоненциального участка дает величину эффективной энергии активации 22.8 кДж/моль, а для линейного – 37.4 кДж/моль. Установлено, что с повышением температуры предельное количество поглощенного азота увеличивается. Минимальная температура, выше которой насыщение циркония азотом описывается экспоненциальным законом, – ~900°C.

В процессе нитридации происходит снижение величины электропроводности до минимального значения 24 Ом⁻¹. Минимальная электропроводность достигается тем быстрее, чем выше температура реакции (16 мин. для 1500°C, 4 мин. для 2400°C), что коррелирует с изменением массы образца в процессе нитридации.

РЭМ-изображения внешней поверхности и поверхности поперечного скола показывает, что первой свойственны открытые поры с граниением, соответствующим граням кристаллической решетки. Например, для поверхности, близкой к (001), – сечением, близким к прямоугольному (рис. 4а). На поперечном срезе выявляются также внутренние поры. Внутренние поры приповерхностной зоны хорошо видны на ПЭМ-изображениях поперечных сечений образцов (рис. 4б). Они имеют четкое огранение, соответствующее всем плоскостям с малыми индексами, но преимущественно (001) и (1 $\bar{1}$ 0), а также по (1 $\bar{1}$ 1) и (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$). Электронограмма и изгибные контуры экстинкции подтверждают одноориентационную хемозпитаксию нитрида в пределах крупных зерен.

На рис. 4в приведено ПЭМ-изображение с разрешением плоскостей (1 $\bar{1}$ 1), (1 $\bar{1}$ $\bar{1}$) и (002) зоны <110> кристаллической решетки ZrN. Для образующегося крупнокристаллического нитрида характерна высокая плотность дислокаций. Исходя из масштаба изображения она составляет $5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-1}$. Окружностями выделены следующие области с дислокациями: 1 и

3 с вектором Бюргерса $\vec{b} = \frac{1}{2} [1\ 0\ 1]$, 2 – $\vec{b} = \frac{1}{2} [0\ 1\ 1]$ и $b = \frac{1}{2} [0\ \bar{1}\ \bar{1}]$.

Тот факт, что две дислокации разного знака (2) не аннигилировали при температуре синтеза, свидетельствует о предельно низкой пластичности ZrN. Сила взаимодействия двух дислокаций разного знака, рассчитанная на единицу длины по формуле

$$F = \frac{|\vec{b}|^2 * E}{l \cdot 2r},$$

где E – модуль Юнга, $r = 4d_{III}$ – расстояние, на которое распространяются упругие деформации ($d_{III} = \frac{a}{\sqrt{3}}$), составляет 43.6 Н/м

$$\vec{b} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 3,2296 \text{ \AA}.$$

В процессе высокотемпературной нитридации циркония образуется компактная гетерофазная структура с сильно выраженным различием зеренной структуры слоев (рис. 2). При этом соотношение

объемов этих фаз зависит от температуры и времени процесса. Общая закономерность структурных превращений заключается в образовании на начальной стадии приповерхностного слоя ZrN и твердого раствора азота в цирконии в объеме образца. С увеличением продолжительности процесса наряду с приповерхностным слоем нитрида циркония образуется второй слой, существенно отличающийся от первого по дисперсности зерна. При этом, соответственно, происходит уменьшение слоя твердого раствора. При 1500 °С в течение 21 мин. и при 2400 °С в течение 16 мин. завершается процесс образования нитрида циркония и формируется двухслойная нитридная гетероструктура. Для 1500°С при нитридизации в течение 60 мин. двухслойность структуры сохраняется. При этом происходит увеличение толщины приповерхностного слоя без существенного изменения зеренной структуры и рекристаллизация внутреннего нитридного слоя. Для 2400 °С нитридизация в течение 60 мин. приводит к формированию однородной нитридной структуры. Наблюдаемое формирование текстуры слоя нитрида хорошо согласуется с текстурой исходных образцов циркония и является следствием процесса эндотаксии ZrN относительно твердого раствора азота в α -Zr. Особенность зеренной структуры нитрида можно объяснить тем, что трехориентационная эндотаксия в эквивалентных ориентационных соотношениях способствует зарождению первоначально приповерхностного слоя нитрида с более дисперсной зеренной структурой, чем у исходного металла. Следует учитывать, что образованию дисперсной структуры нитрида циркония способствует его зарождение в процессе выхода на режимную температуру, а также более дефектная структура приповерхностного слоя исходного металла. При выходе на температуру 1500°С в исходном металле протекает процесс рекристаллизации ($T > 1/3 T_{SL}$), и образование нитрида происходит уже в пределах более крупных зерен твердого раствора азота в α -Zr, что способствует формированию крупнозеренной структуры внутреннего слоя нитрида. При увеличении длительности нагрева происходит рекристаллизация и селективный рост зерен преимущественной ориентации $\langle 110 \rangle$ в приповерхностном слое нитрида.

Деформация индентирования носит упруго-пластический характер. Изменение твердости поперечного сечения образца (2400°С, 4 мин.) при переходе через границу раздела ZrN – твердый раствор от 26-36 ГПа в пределах слоя ZrN до 4.0-4.5 ГПа в пределах внутренней области твердого раствора подтверждает сказанное выше об образовании при нитридизации в области высоких температур гетерогенной структуры образцов. Таким

образом, показана возможность формирования композитной структуры, образованной твердой оболочкой (ZrN) и относительно вязким ядром (твердые растворы внедрения азота в цирконии), что отражается также на поверхности поперечного скола образца (рис. 2).

Фазовый состав компактных образцов после облучения высокоэнергетическими ионами ксенона практически не изменяется, параметр кристаллической решетки сохраняется. Исследование морфологии свободной поверхности и поверхности поперечного скола образцов до и после их облучения методом РЭМ показывает примерно равную плотность пор для исходного и облученного образцов. Размер пор, характерный для облученного ZrN, больше, чем для необлученного образца. Это можно объяснить тем, что образующиеся в результате облучения вакансии диффундируют к уже имеющимся порам, и образование новых пор практически не происходит. В приповерхностной области выявлены границы зерен и ряды дислокаций, образующие границы субзерен. Согласно ПЭМ высокого разрешения заметных изменений в дислокационной субструктуре облученных образцов не происходит. Плотность внутрезеренных дислокаций порядка 10^{11} см^{-2} сохраняется. Наряду с дислокациями в облученных образцах выявляются локальные напряжения в пределах участков, соизмеримых с параметром кристаллической решетки. Характер картин микродифракции и изгибные контуры экстинкции свидетельствуют о сохранении микрокристаллической зеренной структуры. Спектры комбинационного рассеяния, характеризующие образцы до и после их облучения, содержат моды, соответствующие колебаниям кубического нитрида циркония. Снижение интенсивности полос обусловлено точечными дефектами и их комплексами, образованными по каналу упругого рассеяния. Анализ спектров указывает на то, что в процессе облучения не происходит аморфизации керамики.

Гамма-облучение радионуклидом ^{60}Co компактных образцов на основе нитрида циркония не приводит к изменению фазового состава; параметр кристаллической решетки нитридов не изменяется.

Обобщая результаты исследования, представленные в работе, можно сделать ряд предположений о возможном механизме протекания процесса нитридации циркониевой фольги. В соответствии с диаграммой состояния [13] при быстром выходе на температуру выше 2000°C следует ожидать перитектической реакции и образования жидкой растворной фазы с включениями ZrN. Поэтому при синтезе нитрида в описанных выше условиях на начальной стадии до температуры перитектической реакции

ориентированный рост керамики происходит по хемозпитаксиальному механизму на поверхности зерен циркония за счет диффузии азота через образующийся слой нитрида. На следующей стадии синтеза, когда температура процесса превышает температуру плавления металла, образование нитрида по описанному выше механизму невозможно вследствие расплавления кристаллической структуры циркония. При этом образование нитрида протекает как в расплаве циркония, так и на поверхности образованного внешнего слоя нитрида опять же по хемозпитаксиальному механизму. По-видимому, в рассматриваемых условиях рост внешнего слоя происходит за счет эпитаксиального осаждения нитрида циркония из расплава центральной части образца, а также хемозпитаксиального роста за счет жидкой фазы, содержащей твердые растворы азота в цирконии.

Таблица 1.

Элементный состав по данным рентгеноспектрального анализа поверхности скола образца, представленного на рис. 2 (температура синтеза 2400°C, время синтеза 4 минуты).

Точка	Содержание Zr, ат. %	Содержание N, ат. %	Ошибка определения Zr, %	Ошибка определения N, %
1	33.42	64.53	1.65	23.55
2	38.33	61.5	1.33	16.31
3	39.62	51.44	1.35	17.99
4	38.79	61.21	1.68	24.54
5	39	49.59	1,37	19.05
6	41.79	50.55	1.4	21.63

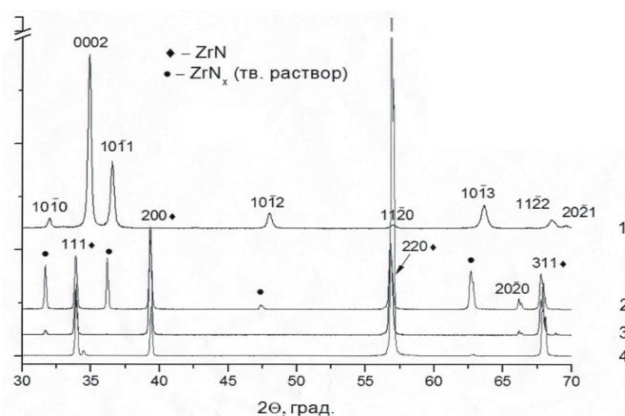


Рис.1. Дифрактограммы поверхности образцов: 1 – исходная циркониевая фольга; 2 – 1500°C, 4 мин.; 3 – 1800°C, 4 мин.; 4 – 2400°C, 4 мин.

Таким образом, реализован процесс полной нитридации ленточных образцов циркония в атмосфере азота при температурах ниже и выше температуры перитектики. Экспериментально показана возможность синтеза в одностадийном технологическом процессе компактной керамики заданной формы на основе нитрида циркония или композитов: твердый раствор (ядро) – нитрид (оболочка); цирконий – твердый раствор – нитрид.

Общая закономерность кинетики нитридации – двухстадийный характер процесса: на первой стадии он аппроксимируется экспоненциальной зависимостью прироста массы от времени (с образованием твердого раствора и фазы нитрида), на второй – линейной зависимостью (насыщение нитрида азотом).

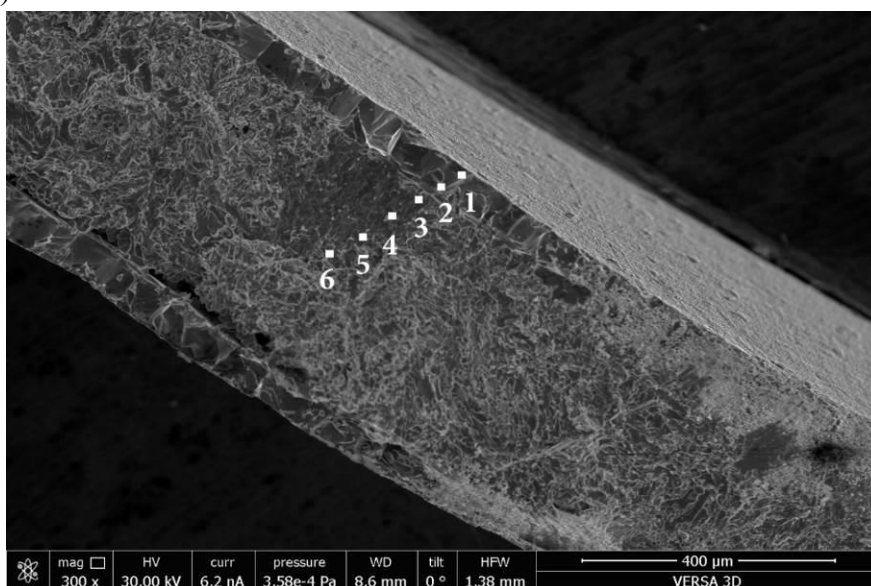


Рис.2. Микрофотография поперечного скола нитрида циркония, синтезированного при температуре 2400°C в течение 4 мин.

В области температур выше температуры перитектики в результате полной нитридации формируется слоистая микроструктура нитрида: внешний слой (оболочка) образован кристаллитами размером в несколько десятком мкм, внутренний – с меньшим размером зерен нитрида (ядро). Особенности зеренной субструктуры отражают две стадии образования нитрида: первая – процесс твердофазной эндотаксии в пределах крупных зерен металла, что проявляется в наследовании нитридом текстуры исходных образцов металла; на второй реализуется процесс автоэпитаксии нитрида из жидкой твердорастворной фазы, а также происходит множественное неориентированное зарождение нитридной фазы при достижении соответствующей концентрации азота (более 30%).

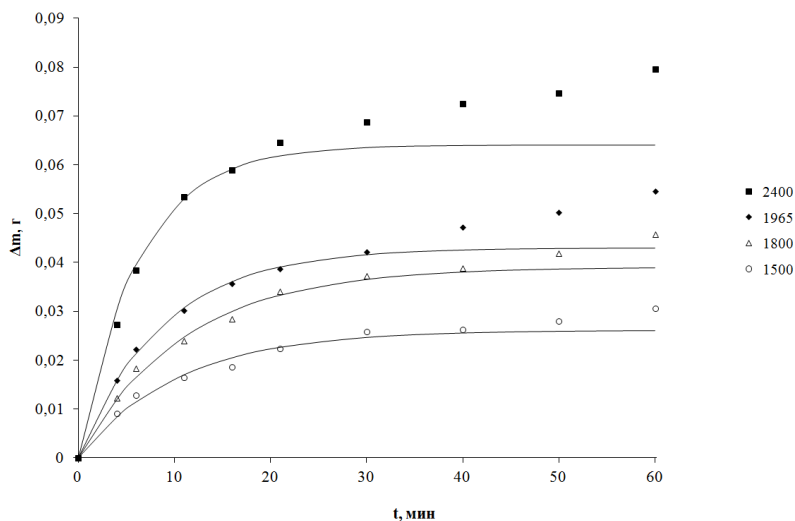


Рис.3. Зависимости прироста массы преформы от времени нитридации циркония при различных температурах: линия - расчет, точки - эксперимент.

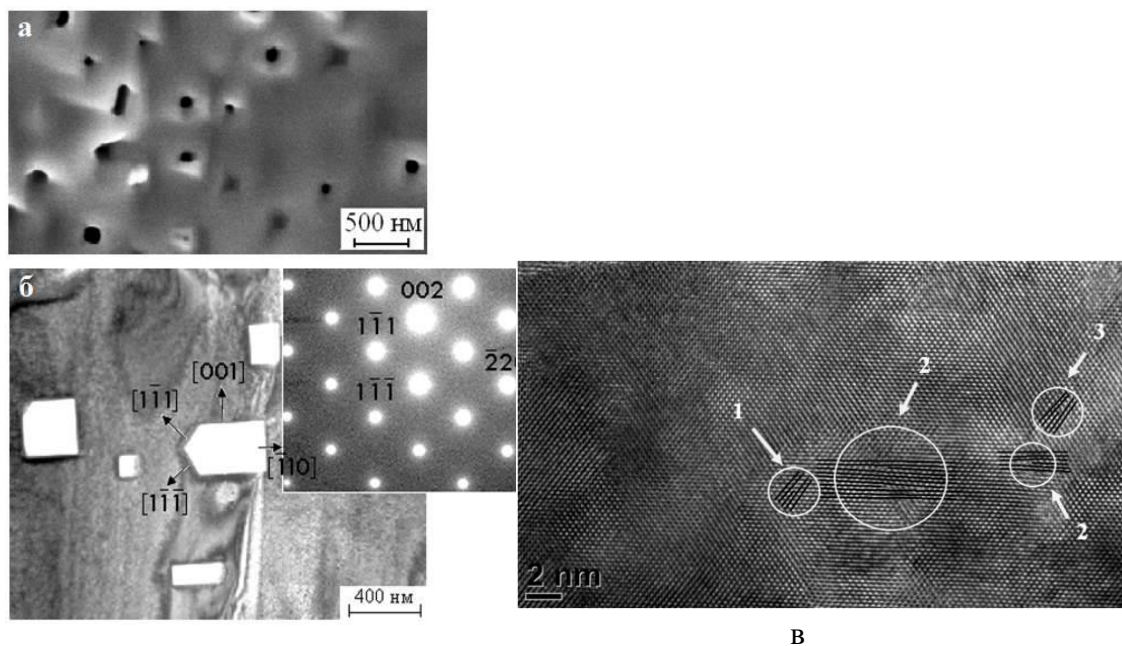


Рис.4. РЭМ-изображение поверхности керамики ZrN (а); ПЭМ-изображение и микроэлектронограмма тонкого поперечного среза приповерхностной области керамики ZrN, синтезированной при температуре 2400 С в течение 60 мин. (б); ПЭМ-изображение плоскостей (002), $(1\bar{1}1)$ и $(1\bar{1}\bar{1})$ (ось зоны $\langle 110 \rangle$) (в).

Методом ПЭМ высокого разрешения установлено, что для внутризеренной структуры нитрида характерна высокая плотность дислокаций ($5 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$). Несмотря на высокие температуры процесса нитридации, полигонизации не происходит; сохраняется «дислокационное наноструктурирование» в объеме кристаллитов, выявляемое в условиях амплитудного (деформационного) контраста.

Твердость синтезированных образцов керамики соответствует твердости монокристаллических образцов.

Облучение высокоэнергетическими ионами ксенона и гамма-облучение не приводит к изменению зеренной субструктуры керамики.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-13-00925) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

Литературы

1. Gillan E.G., Kaner R.B. Rapid Solid-State Synthesis of Refractory Nitrides // Inorg. Chem. 1994. V. 33. № 25. P. 5693–5700.
2. Campbell S.A. The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication. Oxford University Press, New York. 2001.
3. Chauhan M., Gupta D.C. Structural, electronic, mechanical and thermo-physical properties of TMN (TM=Ti, Zr and Hf) under high pressures: A first-principle study // Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2014. V. 42. P. 77–90.
4. Tsunekawa Y., Okumiya M, and Kobayashi T. in: Akira Ohmori Ed., Thermal spraying: current status and future trends, Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference, Kobe, Japan, May 22-26, High Temperature Society of Japan, Ibraki, Japan, 1995, pp. 755.
5. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. - Челябинск: Металлургия, 1989. - 368 с.
6. Р.А. Андреевский, А.М. Глезер, Успехи физических наук, т. 179, №4 (2009) 337-358
7. D.A. Jager, D. Stover and W. Schlump, in: C.C. Berndt Ed, Thermal spray: International advances in coating technology, Proceedings of International Thermal Spray Conference, Orlando, FL USA, May 28-June 5, ASM International, Materials Park, OH USA, 1992, pp. 69.
8. CHEN C S, LIU C P, TSAO C Y A, YANG H G. Study of mechanical properties of PVD ZrN films, deposited under positive and negative substrate bias conditions// [J] . Scripta Mater, 2004, 51(7): 715-719.
9. H.Y. Yu, M.F. Li, D.L. Kwong, IEEE Trans. Electron Devices 51 (2004) 609.
10. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики // Доклады РАН, 2001, т. 378, №4, с. 492-499

11. ПАТЕНТ RU 2337058 C01B021/076 (01.2006.). Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К.Б. Кузнецов, К.А. Солнцев, А.С. Чернявский.
12. ПАТЕНТ RU 2431002 C30B029/38 C01B021/06 (04.2010). Способ получения монокристалла нитрида тугоплавкого металла и изделия из него, получаемого этим способом / Солнцев К.А., Иевлев В.М., Кузнецов К.Б., Бурханов Г.С., Дементьев В.А., Кузьмищев В.А.
13. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: "Наукова Думка", 1969. 161 с.
14. Горелик С.С, Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.