Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова
Российской академии наук» (ИМЕТ РАН)

На правах рукописи

ЧЕРНЯВСКИЙ АНДРЕЙ СТАНИСЛАВОВИЧ

РАЗРАБОТКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПОЛНЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ ИЛИ НИТРИДИЗАЦИЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК ЗАДАННОЙ ФОРМЫ

(Специальность 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени доктора технических наук

Научный консультант:

доктор химических наук,
профессор, академик РАН
Солнцев Константин Александрович

Москва 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	5
I.	ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	29
1.1.	Существующие типы керамических материалов и области их применения	29
1.2.	Способы получения изделий из керамики	32
1.3.	Высокотемпературное окисление металлов	46
1.3.1.	Образование керамических пленок	47
1.3.2.	Формирование оксидных слоев	49
1.3.3.	Кинетика окисления титана	51
II.	ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ	54
2.	Окислительное конструирование на основе взаимодействия с кислородом	54
2.1.	Оксидирование металлов в условиях диффузии на большие расстояния	54
2.1.1.	Кинетика оксидирования	54
2.1.2.	Формирование керамики в процессе оксидирования титана	61
2.1.3.	Влияние состава и способа изготовления металла	77
2.1.4.	Влияние условий синтеза на структуру керамики на основе рутила	79
2.1.5.	Прочно связанная с металлом керамика	87
2.2.	Окисление массивных образцов железа, никеля и меди.	90
2.2.1.	Высокотемпературное окисление железа	90
2.2.2.	Высокотемпературное окисление никеля	94
2.2.3.	Высокотемпературное окисление меди	97
2.3.	Основные принципы проведения окислительного конструирования	103
2.3.1.	Материалы и их технические характеристики	105
2.3.2.	Синтез керамики оксидированием или нитридизацией металлической заготовки выше температуры плавления металла	109

2.3.3. Диффузионное соединение фрагментов исходных заготовок 111
2.3.4. Диффузионные механизмы. Образование слоев и полостей 116
2.4. Композитная кислородная керамика 130
2.4.1. Синтез композитной керамики на основе корунда и алюмомагниевой шпинели 130
2.4.2. Металлокерамика на основе никель/оксид и сплавов железо-никель-оксид-шпинель 131
3. Окислительное конструирование в атмосфере азота 141
3.1. Общие сведения о способах реализации процесса азотирования 141
3.2. Керамика на основе нитридов титана, циркония и гафния 142
3.2.1. Кинетика высокотемпературного азотирования металлов подгруппы титана 142
3.2.2. Структура керамики, синтезированной в процессе высокотемпературного азотирования металлов подгруппы титана 151
3.2.3. Синтез градиентных гетероструктур в процессе высокотемпературного азотирования металлов подгруппы титана 155
3.2.4. Механические свойства керамики, синтезированной высокотемпературным азотированием металлов подгруппы титана 170
3.2.5. Исследование устойчивости керамики при нагревании в атмосфере воздуха, азота и в вакууме 176
3.2.6. Исследование сверхпроводящих свойств керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана 187
3.2.7 Исследование радиационной стойкости керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана. 189
3.2.8. Численное моделирование высокотемпературного диффузионного насыщения азотом металлов подгруппы титана 201
3.2.9. Кинетика диффузии в двойных системах 209

3.3.	Керамика на основе нитридов металлов подгруппы ванадия	224
3.3.1.	Высокотемпературное азотирование ванадия	224
3.3.2.	Высокотемпературное азотирование ниобия	229
3.3.3.	Высокотемпературное азотирование тантала	234
3.3.4.	Исследование сверхпроводящих свойств керамики на основе нитридов металлов подгруппы ванадия	236
3.3.5.	Исследование механических свойств керамики на основе нитридов металлов подгруппы ванадия	240
IV.	КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ	244
4.1.	Устойчивость керамики в восстановительной, окислительной средах и к химической коррозии	244
4.2.	Модификация поверхности и нанесение слоев с высокоактивной и высокоразвитой поверхностью	259
4.2.1.	Модифицирование поверхности рутила в вакууме	259
4.2.2.	Модифицирование поверхности рутила гидротермированием	260
4.2.3.	Модификация керамики нанесением слоев с высокой удельной поверхностью	262
4.2.4.	Электрофоретическое осаждение порошков коммерческого анатаза на поверхность композита рутил-титан	263
4.3.	Электроды на основе железоникелевой шпинели	264
4.4.	Керамические волокнистые фильтры	264
4.5.	Устройство для дожигания отходящих газов в установке высокотемпературной утилизации отходов	266
4.6.	Сравнительная оценка основных свойств керамики	279
VI.	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	284
V.	ВЫВОДЫ	288
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	289
	Приложение 1	317
	Приложение 2	330
	Приложение 3	344

Введение.

В ряду функциональных и конструкционных материалов керамика по сравнению с полимерами, металлами и жаропрочными сплавами отличается многообразием свойств. Тугоплавкие инертные химические соединения, являющиеся исходными компонентами технической керамики, обусловливают высокую термодинамическую стабильность, инертность к воздействию агрессивных сред, повышенные механические характеристики, радиационную стойкость и биосовместимость [1; 2]. Возможность получать керамические материалы с заданными конструкционными и функциональными свойствами определяет применение керамических изделий во всех областях промышленности [2; 3].

В настоящее время основные технологии создания керамики базируются на компактировании и спекании порошков с использованием различных способов активации процесса. Для создания высокотехнологичных изделий в единичных экземплярах или небольшими сериями используют аддитивные технологии 3D печати и технологии гелькастинга. Известные способы консолидации порошков позволяют создавать керамику с предельными механическими свойствами [4]. Для каждого способа консолидации предложены методики синтеза высокодисперсных порошков с частицами разной формы и размера. Исследована кинетика процесса уплотнения керамики в широком интервале температуры, давления, времени синтеза и других параметров процесса. На основании полученных данных и методов математического моделирования объяснено влияние технологических параметров на формирование керамики, предложены оптимальные способы создания керамических изделий. В процессе компактирования порошков не решены проблемы сохранения однородной структуры объёмного материала, обеспечения равномерной плотности на стадии консолидации порошков, предотвращения собирательной рекристаллизации и образования пор. На спекание порошков оказывает влияние многофазное состояние частиц, когда массоперенос, контролируемый диффузией на короткие расстояния,

замедляется или прекращается вследствие образования на поверхности частиц фаз, препятствующих процессу диффузии. Образование фаз и пленок на поверхности частиц обусловлено высокой сорбционной способностью порошков [5] и их химической активностью, что обуславливает повышенные требования к их хранению и применению на всех этапах компактирования. При создании плотной керамики не решена проблема компактирования непластичных, труднопрессуемых порошков, особенно нитридов, карбидов и боридов тугоплавких металлов. Для этих материалов требуется разработка специальных условий компактирования [6; 7]. Одной из важных проблем порошковых керамических технологий является последовательность многостадийных процессов, посредством которых не всегда удается создать изделия сложной формы. Успешно развивающиеся аддитивные технологии создания керамических изделий сложной формы сталкиваются с теми же проблемами послойного спекания порошков разных составов, размеров и форм частиц. Для совершенствования технологии спекания керамики, необходимо предложение новых методов синтеза исходных порошков, установление фундаментальных закономерностей зависимости прочности, плотности, пористости от размера зерен в том числе наноразмерного состояния, внедрение способов уплотнения без собирательной рекристаллизации. Известным способом создания компактных материалов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез, основанный прохождении волны горения в заготовке с последующим компактированием полуфабриката [8; 9]. Образование керамики происходит в процессе высокотемпературного оксидирования, карбидизации или нитридизации порошков и, как и в случае спекания порошков, контролируется диффузией на малые расстояния. Процессы формирования керамики, контролируемые диффузией компонентов процесса на большие расстояния, в доступной литературе широко не представлены, однако установлено, что оксидирование или нитридизация металлов, в этих условиях, в ряде случаев протекает с образованием компактных керамических материалов [10].

Научный и практический интерес представляет разработка подхода, сочетающего возможности аддитивных технологий с простотой формования исходной заготовки. Предложенный в работе [10] подход, базирующийся на полном оксидировании или нитридизации металлических заготовок любой формы исключает большое число операций при достижении результата: созданные окислительным конструированием керамические изделия формируются в одном технологическом процессе. Поэтому разработка способа синтеза керамики на основе полного оксидирования или нитридизации металлов, установление физико-химических закономерностей и механизма последовательно протекающих процессов взаимодействия металлических элементов заготовки с газами-окислителями, создание в рамках предложенного подхода керамических материалов с заданными свойствами и тонкостенных изделий на их основе для повышения эффективности технологических процессов является **актуальным**.

Цель диссертационной работы - разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы.

Для достижения цели были решены следующие **основные задачи**:

– исследование кинетики диффузии на большие расстояния при оксидировании или нитридизации металлических заготовок из железа, меди, никеля, алюминия, металлов подгрупп титана и ванадия и твердых растворов металлов;

– исследование влияния различия коэффициентов диффузии металла и окислителя на изменение формы и формирование заданного размера конечного продукта;

– исследование фазовых и структурных превращений, аттестация керамики по структуре, субструктуре и свойствам;

– разработка основ технологического процесса изготовления тонкостенных керамических изделий заданной формы;

– сравнительная оценка основных свойств керамики (плотность, прочность, пористость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, коррозионная устойчивость в агрессивных средах, в окислительных и восстановительных газовых смесях) со свойствами керамики, создаваемой традиционной технологией;

– разработка эскизного проекта основных этапов технологического процесса синтеза керамических изделий сложной конфигурации на основе оксидов металлов и сплавов и нитридов металлов;

– реализация научных разработок в устройствах экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов (бытовых, медицинских, промышленных), каталитической и термической очистки газов от примесей, фильтрации горячих газов, в перспективном тепловыделяющем элементе для высокотемпературного газового реактора;

Научная новизна

1. Разработан подход к прогнозированию и сохранению заданных формы и размеров керамических изделий с учетом различия парциальных коэффициентов диффузии и возможного образования свободного объема.

2. Установлена стадийность процесса формирования керамики, проявляющаяся в кинетике процесса, изменении элементного состава и структуры с учетом формы, размеров и химического состава заготовок.

3. Установлено, что формирование текстуры керамики - результат эндотаксии оксида или нитрида в твердом растворе окислитель-металл.

4. Реализован процесс создания керамики при температуре выше температуры перитектики с образованием жидкой фазы в ее объеме в соответствии с диаграммой состояния системы.

5. Реализован процесс создания керамики на основе оксидов титана, железа, меди, никеля, алюминия и твердых растворов металлов, нитридов металлов подгрупп титана и ванадия, базирующийся на поочередном оксидировании или нитридизации металлов с различным химическим

сродством к газу-окислителю и образованием наиболее термодинамически устойчивых стехиометрических соединений.

6. Новизна разработок подтверждена десятью российскими и иностранными патентами на изобретения.

Практическая значимость работы определяется тем, что в ходе выполнения работы разработан способ создания тонкостенных керамических изделий, базирующийся на одностадийном процессе оксидирования или нитридизации металлических образцов разнообразной формы. Научные разработки реализованы в устройствах экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, каталитической и термической очистки газов от примесей на основе ячеистых сотовых блоков с количеством рабочих каналов до 1000 отв/кв. дюйм с развитой и каталитически активной поверхностью, в создании перспективного тепловыделяющего элемента для высокотемпературного газового реактора, в изготовлении нерасходуемых электродов для выплавки алюминия на основе железоникелевой шпинели, а также высокопроизводительных керамических волокнистых фильтров для очистки горячих газов.

Методология и методы диссертационного исследования

В основе методологии диссертационной работы лежит положение о возможности создания керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок любой формы в одном технологическом процессе.

Из проката железа, никеля, меди, алюминия, металлов подгрупп титана и ванадия, сплавов магния и алюминия, железа и никеля технической чистоты в виде прямых и гофрированных металлических лент толщиной от 12 до 1000 мкм, металлических сеток разного размера, металлического войлока с толщиной волокна 7-30 мкм, порошков оксидов металлов, размер частиц 5-100 мкм, создавали заготовки в виде сотовых структур с параллельными и перекрещивающимися каналами, кубических сотовых структур со скрещивающимися каналами, плоских и цилиндрических волокнистых

фильтров, предназначенные для проведения оксидирования или нитридизации. Заготовки в виде цилиндров диаметром 30-60 мм толщиной 7, 12, 24 мм и шаров диаметром до 40 мм использовали в экспериментах по исследованию кинетики оксидирования. Для гофрирования металлических лент были спроектированы и изготовлены гофрирующие устройства. Металлические заготовки изготавливали в соответствии с разработанными методиками. Для сохранения формы керамического изделия использовали керамические оправки. Оксидирование металлических заготовок проводили в атмосфере воздуха в электрических печах сопротивления. Нитридизацию образцов проводили в атмосфере смеси азота с аргоном резистивным нагревом электрическим током.

В качестве практических и экспериментальных методов, методик и оборудования использовали:

- для создания керамических образцов и определения кинетических зависимостей экспериментальные термогравиметрические установки (окисление в атмосфере воздуха); экспериментальные установки резистивного нагрева в контролируемой атмосфере заданного состава с дозированной подачей газовых компонентов реакции с оптическим пирометром LumaSense IMPAC ISR 50-LO (азотирование);

- для проведения исследований структуры растровый электронный микроскоп (РЭМ) LEO 1420, Carl Zeiss, просвечивающий электронный микроскоп LIBRA 200 FE, оптический инвертированный микроскоп Carl Zeiss Axio Observer 3 в поляризационном и дифференциально-интерференционном рельефном контрасте, оптический микроскоп Nikon Eclipse E 600 POL (петрографический анализ);

- для исследования фазового состава рентгеновский θ–2θ-дифрактометр XRD-6000, Shimadzu в монохроматизированном медном излучении;

- для проведения исследований мехенических свойств установка измерительного наноиндентирования (Nano Hardness Tester фирмы CSM Instruments),

- для проведения исследований физических и химических превращений при нагревании термический анализ с регистрацией газовой фазы (дериватографы Q-1500, NETZSCH STA 409 PC/PG Luxx);

- для проведения других необходимых исследований использовали стандартные методики в соответствии с ГОСТами, методы анализа изображений, физико-химические расчетные методы, методы математической статистики.

Положения, выносимые на защиту:

- Синтез керамики происходит в результате полистадийного процесса оксидирования или нитридизации, контролируемого парциальными коэффициентами диффузии компонентов процесса, исходной субструктурой, структурой, размером и формой металлических заготовок;
- Формирование структуры керамики в полистадийном процессе оксидирования сплавов протекает в соответствии с химическим сродством каждого металла в сплаве к газу-окислителю;
- Образование свободного объема является следствием различия парциальных коэффициентов диффузии на большое расстояние атомов металла и окислителя;
- Стадийность кинетики отражает стадии образования твердого раствора и его полного превращения в соединения стехиометрического состава;
- Наследственность процесса проявляется в последовательном формировании керамических слоев, текстура которых предопределяется текстурой исходного металла вследствие эндотаксии оксида или нитрида в твердом растворе окислителя и металла;

Апробация работы.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, в рамках НИР Научно-образовательного центра "Учебно-научный комплекс "КЕРАМИКА", НИР Научно-образовательного центра "Научно-образовательный комплекс

"СИНТЕЗ", поддержана Программами фундаментальных исследований Президиума РАН, Программами фундаментальных исследований Отделения химии и наук о материалах РАН, а также грантами в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг. НИР "Структурный отклик материалов инертных разбавителей композитного ядерного топлива на основе нитридов тугоплавких металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия, полученных с применением подхода окислительного конструирования, на воздействие тяжелых ионов с энергиями осколков деления" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), НИР "Структурная самоорганизация функциональных керамик в процессах оксидирования и нитридизации тугоплавких металлов" (научный руководитель: академик РАН Иевлев В.М.), грантами в рамках конкурса по государственной поддержке ведущих научных школ Совета по грантам Президента Российской Федерации НШ-931.2014.3, НШ-7368.2016.3 "Создание новых поколений функциональных материалов и технологий их получения на основе фундаментальных достижений современной неорганической химии" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), грантом РФФИ 11-03-12148 "Выявление фундаментальных закономерностей и математическое моделирование процесса высокотемпературного окисления титана; развитие научных основ технологии керамических материалов на основе оксида титана (IV) в полиморфной модификации рутила и изделий из него с применением подхода окислительного конструирования" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), грантом РФФИ 13-03-12263 "Выявление особенностей кинетических характеристик процесса высокотемпературного окисления переходных металлов на примере железа, никеля, а также меди в рамках подхода окислительного конструирования" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), грантом РФФИ 15-03-08780 "Разработка и реализация принципов окислительного конструирования для получения инертных анодов при производстве алюминия электролитическим способом" (научный

руководитель: докт. технич. н. Лайнер Ю.А., Самойлов Е.Н.), грантом РФФИ 19-03-00983 "Научные и экспериментальные основы создания керамических и композиционных материалов заданной формы с повышенным комплексом эксплуатационных характеристик взаимодействием переходных металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия с газовыми смесями, содержащими соединения-окислители, с применением подхода окислительного конструирования" (научный руководитель: канд. технич. н. Чернявский А.С.), грантом РНФ 14-13-00925 "Разработка физико-химических основ одностадийного процесса синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.), грантом РНФ 20-13-00392 "Разработка фундаментальных основ нового технологического процесса синтеза нитридной керамики на основе твердых растворов Zr-U и Zr-Nb" (научный руководитель: академик РАН Солнцев К.А.).

Основные результаты диссертационного исследования представлены на следующих российских и международных научных мероприятиях: III Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2010), Международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах" (Ростов-на-Дону, Россия, 2010),

XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, Росссия,2011), XI Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Санкт-Петербург, Россия, 2011), Международный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах" (Ростов-на-Дону, Россия, 2011), IV Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2012), Всероссийская научная конференция с международным участием "Байкальский материаловедческий форум" (Улан-Удэ – оз. Байкал, Республика Бурятия, Россия, 2012), International conference "Frontiers in Chemistry" (Ереван, Республика Армения,

2013), XII Китайско-Российский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Куньмин, КНР, 2013), 13th International Conference of the European Ceramic Society (Лимож, Французская Республика, 2013), Международная конференция "Функциональные материалы" (Партенит, АРК, Украина, 2013), V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2014), 16th International Conference "Materials, Methods & Technologies" (Бургас, Республика Болгария, 2014), 10th Inorganic chemistry conference of the Portuguese chemical society (Кошта-да-Капарика, Португальская Республика, 2014), Всероссийская научная конференция с международным участием "II Байкальский материаловедческий форум" (Улан-Удэ – оз. Байкал, Республика Бурятия, Россия, 2015), XIII Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Казань, Республика Татарстан, Россия, 2015), VII Всероссийская конференция "Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах" (Воронеж, Россия, 2015), VI Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2016), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, Россия, 2016), Научная конференция грантодержателей РНФ "Фундаментальные химические исследования XXI-го века" (Москва, Россия, 2016), VII Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва, Россия, 2017), XIV Китайско-Российский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Санья, КНР, 2017), VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2018), Всероссийская научная конференция с международным участием "III Байкальский материаловедческий форум" (Улан-Удэ – оз. Байкал, Республика Бурятия, Россия, 2018), 2nd International

conference "Frontiers in Chemistry" (Ереван, Республика Армения, 2018), Четвертый Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, Россия, 2018), XIII Международный симпозиум Хорватского металлургического общества "Материалы и металлургия" (Шибеник, Республика Хорватия, 2018), 16th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry (Екатеринбург, Россия, 2018), 16 Международная школа-конференция "Новые материалы: толерантное ядерное топливо" (Москва, Россия, 2018), XV Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи "Новые материалы и технологии" (Сочи, Россия, 2019), VIII Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов" (Москва, Россия, 2019), Пятый Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, Россия, 2019), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, Россия, 2019), 17 Международная школа-конференция "Новые материалы: перспективные технологии" (Москва, Россия, 2019), VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества" (Суздаль, Россия, 2020), Шестой Междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, Россия, 2020).

Научные и технологические решения были опробованы автором на предприятиях и организациях: ООО «Аврора Бореалис», ОП ИМЕТ РАН, Ярославский НПЗ, ОИЯИ Дубна, Инновационный центр Сколково, Национальный ядерный университет «МИФИ», University of the Western Cape (UWC) Кейптаун ЮАР.

Части диссертационной работы представлялись на научных семинарах в Институте Органической химии им. Н.Д. Зелинского, Национальном ядерном университете «МИФИ», в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты работ, выполненных лично автором, или выполненных под его непосредственным руководством в ИМЕТ РАН. Личный вклад автора в настоящую работу заключается в постановке целей и задач, разработке экспериментальных методик, непосредственном проведении экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Вклад автора в постановку задач исследований и интерпретацию результатов исследований, выполненных в соавторстве, является определяющим. Часть экспериментов выполнена в рамках работы над диссертациями на соискание ученой степени кандидата химических наук И.А. Ковалева (2018 г ИМЕТ РАН Диссертационный совет Д 002.060.04) и кандидата технических наук А.В. Шокодько (2018 г ИМЕТ РАН Диссертационный совет Д 002.060.04), научным консультантом которых являлся автор.

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликованы 39 статей в рецензируемых научных изданиях и 10 патентов на изобретение.

Объем и структура диссертационной работы.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Объем диссертации составляет 344 страницы, включая 378 рисунков, 27 таблиц, список литературы из 260 наименований и 3 приложения.

СТАТЬИ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ ИЗДАНИЯХ:

1. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) выше температуры плавления металла: получение оксидных волокон из волокна Al и его сплава / К. А. Солнцев, Е. М. Шусторович, **А. С. Чернявский**, И. В. Дуденков // Доклады академии наук. – 2002. – Т. 385. – № 3. – С. 372-377.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Oxidative constructing of thin-walled ceramics (OCTC) at temperatures above the melting point of a metal: fabrication of oxide fibers from filaments of aluminum and its alloy / K. A. Solntsev, E. M. Shustorovich,

A. S. Chernyavskii, I. V. Dudenkov // Doklady Chemistry. – 2002. – Vol. 385. – No. 1-3. – P. 193-198. – DOI 10.1023/A:1016587218083.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q4**)

2. Кинетика получения рутила окислением титана на воздухе при 850°С / К. А. Солнцев, **А. С. Чернявский**, Е. М. Шусторович, А. П. Стецовский // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40. – № 8. – С. 950–954.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Kinetics of rutile formation via oxidation of titanium in air at 850°C / K. A. Solntsev, **A. S. Chernyavskii**, E. M. Shustorovich, A. P. Stetsovskii // Inorganic Materials. – 2004. – Vol. 40. – No. 8. – P. 829-832. – DOI 10.1023/B:INMA.0000037928.47580.58.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

3. Рентгенофазовые исследования монолитного нитрида титана / К. Б. Кузнецов, Л. И. Шворнева, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74. – № 9. – С. 36-40.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Roentgen-phase investigation of monolithic titanium nitride / K. B. Kuznetsov, L. I. Shvorneva, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45. – No. 14. – P. 1626-1630. – DOI 10.1134/S0020168509140222.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

4. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики / К. А. Солнцев, В. Ю. Зуфман, Н. А. Аладьев, С. В. Шевцов, **А. С. Чернявский**, А. П. Стецовский // Неорганические материалы. – 2008. – Т. 44. – № 8. – С. 969-975.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Titanium-to-rutile oxidation kinetics in the direct-oxidation fabrication of thin-wall ceramics / K. A. Solntsev, V. Yu. Zufman, N. A. Aladev, S. V. Shevtsov, **A. S. Chernyavskii**, A. P. Stetsovskii // Inorganic Materials. – 2008. – Vol. 44. – No. 8. – P. 856-862. – DOI 10.1134/S002016850808013X.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

5. Получение монолитного нитрида титана / К. Б. Кузнецов, А. П. Стецовский, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2008. – № 1. – С. 56-59.**ядро РИНЦ**

6. Рентгенографическое исследование фазовых изменений массивных титановых преформ, использованных для синтеза рутила в процессах окислительного конструирования тонкостенной керамики / Д. Н. Виноградов, В. Ю. Зуфман, Л. И. Шворнева, **А. С. Чернявский**, А. В. Шокодько, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2010. – № 5. – С. 57-62.**ядро РИНЦ**

7. Определение газовой проницаемости рутила, полученного окислительным конструированием / И. А. Ковалев, А. В. Воробьев, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 3. – С. 44-46.**РИНЦ**

8. Получение нитридов ниобия одностадийным методом / А. В. Шокодько, Л. И. Шворнева, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2012. – № 3. – С. 87-91.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Preparation of niobium nitrides via a single-step method / A. V. Shokodko, L. I. Shvorneva, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2012. – Vol. 3. – No. 5. – P. 450-454. – DOI 10.1134/S2075113312050152.**ядро РИНЦ, Scopus, Q3**)

9. 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 // Перспективные материалы. – 2013. – № 1. – С. 43-47.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Preparation of compact vanadium nitride using the oxidative constructing approach and study of its properties / A. V. Shokodko, A. A. Ashmarin, **A. S. Chernyavskii**, L. I. Shvorneva, G. Yu. Yurkov, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4. – No. 5. – P. 464-467. – DOI 10.1134/S2075113313050158.**ядро РИНЦ, Scopus, Q3**)

10. Изучение газовой проницаемости рутильной керамики, полученной окислительным конструированием / И. А. Ковалев, А. В. Воробьев, **А. С. Чернявский**, А. Н. Нечаев, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2013. – № 3. – С. 47-50.**ядро РИНЦ**

11. Получение массивных образцов нитридов металлов с применением подхода окислительного конструирования / А. В. Шокодько, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, Л. И. Шворнева, А. И. Огарков, А. А. Коновалов, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2013. – № 4. – С. 80-84.**ядро РИНЦ**

12. Obtaining a compact subgroup of vanadium nitrides using the approach by oxidative construction of thin-walled ceramics (OCTC) and investigation of its properties / A. V. Shokodko, L. I. Shvorneva, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. – 2014. – Vol. 8. – P. 506-512. – https://www.scientific-publications.net/en/article/1000200/.**ядро РИНЦ**

13. Структура и твердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридизации циркониевой фольги / К. Б. Кузнецов, К. А. Шашкеев, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, Н. Н. Третьяков, М. П. Саприна, А. В. Костюченко, **А. С. Чернявский**, В. М. Иевлев, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2015. – Т. 51. – № 8. – С. 893-900. – DOI 10.7868/S0002337X15080126.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Structure and hardness of ceramics produced through high-temperature nitridation of zirconium foil / K. B. Kuznetsov, K. A. Shashkeev, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, A. S., N. N. Tretyakov, M. P. Saprina, A. V. Kostyuchenko, V. M. Ievlev, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2015. – Vol. 51. – No. 8. – P. 820-827. – DOI 10.1134/S0020168515080129.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3**)

14. Одностадийный процесс синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы / К. Б. Кузнецов, А. В. Шокодько, А. А. Ашмарин, А. И. Огарков, К. А. Шашкеев, С. В. Шевцов, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2015. – № 2. – С. 70-78.**ядро РИНЦ** (переводная версия: One-step process of synthesis of ceramics of desired shape based on titanium, zirconium, and hafnium nitrides / K. B. Kuznetsov, A. V. Shokodko, A. A. Ashmarin, A. I. Ogarkov, K. A. Shashkeev, S. V. Shevtsov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. –

2015. – Vol. 6. – No. 5. – P. 521-527. – DOI 10.1134/S2075113315050081.**ядро РИНЦ, Scopus, Q3**)

15. Микроструктура рутильной керамики, полученной с применением подхода окислительного конструирования / И. А. Ковалев, В. Ю. Зуфман, С. В. Шевцов, К. А. Шашкеев, А. И. Огарков, Н. А. Овсянников, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 57-65.**ядро РИНЦ**

16. Лабораторная установка для синтеза керамики и металлокерамических композитов методом резистивного нагрева / А. В. Шокодько, К. Б. Кузнецов, К. А. Шашкеев, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, А. В. Костюченко, Н. А. Овсянников, Г. П. Кочанов, А. И. Ситников, Г. Ю. Юрков, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 1. – С. 97-100.**ядро РИНЦ**

17. Структурно-фазовые превращения и твердость керамики, получаемой в процессе высокотемпературной нитридизации циркония / С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, Д. В. Просвирнин, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 12. – С. 1635-1639. – DOI 10.7868/S0044457X16120163.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Structural and phase transformations and hardness of ceramics produced by high-temperature zirconium nitriding / S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, D. V. Prosvirnin, A. A. Ashmarin, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 61. – No. 12. – P. 1573-1577. – DOI 10.1134/S0036023616120160.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q3**)

18. Кинетика высокотемпературной нитридизации титана / И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, В. Ю. Зуфман, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, С. В. Канныкин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 12. – С. 1306-1310. – DOI 10.7868/S0002337X16120058.**ядро РИНЦ** (переводная версия: High-temperature titanium nitridation kinetics / I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, V. Y. Zufman, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, S. V. Kannykin , **A.**

S. Chernyavskii, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52. – No. 12. – P. 1230-1234. – DOI 10.1134/S0020168516120050.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

19. Устойчивость структуры компактной керамики нитрида циркония к облучению высокоэнергетическими ионами ксенона / К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, А. Н. Нечаев, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 12. – С. 1311-1315. – DOI 10.7868/S0002337X1612006X.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Stability of the structure of compact zirconium nitride ceramics to irradiation with high-energy xenon ions / K. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, A. N. Nechaev , A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52. – No. 12. – P. 1235-1239. – DOI 10.1134/S0020168516120062.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

20. Кинетика насыщения циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридизации / К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, В. Ю. Зуфман, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 609-611. – DOI 10.7868/S0002337X16060075.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Kinetics of zirconium saturation with nitrogen during high-temperature nitridation / K. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, V. Y. Zufman, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, A. A. Ashmarin, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52. – No. 6. – P. 558-560. – DOI 10.1134/S0020168516060078.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

21. Эффект облучения нитридов титана, циркония и гафния высокоэнергетическими ионами / А. И. Огарков, С. В. Шевцов, К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 612-616. – DOI 10.7868/S0002337X16060117.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Irradiation of titanium, zirconium, and hafnium nitrides with high-energy ions / A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, K. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev

// Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52. – No. 6. – P. 561-565. – DOI 10.1134/S002016851606011X.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

22. Природа структурной неоднородности керамики, образующейся в процессе нитридизации циркония / С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, А. А. Ашмарин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 6. – С. 651-655. – DOI 10.7868/S0002337X16060130.**ядро РИНЦ** (переводная версия: The nature of structural inhomogeneity in ceramics produced by zirconium nitridation / S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, A. A. Ashmarin, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2016. – Vol. 52. – No. 6. – P. 600-603. – DOI 10.1134/S0020168516060133.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

23. Высокотемпературное окисление никеля в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, А. А. Ашмарин, Н. А. Овсянников, Н. Н. Дергунова, С. К. Родионова, **А.С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2016. – № 12. – С. 58-64.**ядро РИНЦ** (переводная версия: High-temperature oxidation of nickel using oxidative constructing approach / V. Yu. Zufman, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, A. A. Ashmarin, N. A. Ovsyannikov, N. N. Dergunova, S. K. Rodionova, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2017. – Vol. 8. – No. 2. – P. 344-347. – DOI 10.1134/S2075113317020253.**ядро РИНЦ, Scopus, Q3**)

24. Создание керамических композитов методом высокотемпературного окисления сплавов железа и никеля в рамках подхода окислительного конструирования / И. А. Ковалев, А. В. Шокодько, А. А. Коновалов, С. В. Шевцов, Т. Н. Пенкина, Е. Н. Самойлов, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2017. – № 12. – С. 66-74.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Creation of ceramic composites by high temperature oxidation of iron and nickel alloys using oxidative constructing approach / I. A. Kovalev, A. V. Shokodko,

A. A. Konovalov, S. V. Shevtsov, T. N. Penkina, E. N. Samoilov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2018. – Vol. 9. – No. 2. – P. 351-356. – DOI 10.1134/S2075113318020156.**ядро РИНЦ, Scopus, Q2**)

25. Высокотемпературное окисление железа в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, А. А. Ашмарин, Н. А. Овсянников, Н. Н. Дергунова, С. К. Родионова, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2017. – № 2. – С. 66-71.**ядро РИНЦ** (переводная версия: High-temperature iron oxidation within the oxidative development approach / V. Y. Zufman, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, I. A. Kovalev, K. B. Kuznetsov, A. A. Ashmarin, N. A. Ovsyannikov, N. N. Dergunova, S. K. Rodionova, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2017. – Vol. 8. – No. 5. – P. 772-775. – DOI 10.1134/S2075113317050306.**ядро РИНЦ, Scopus, Q3**)

26. Высокотемпературное окисление меди в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, С. В. Шевцов, А. И. Огарков, И. А. Ковалев, К. Б. Кузнецов, А. А. Ашмарин, Н. А. Овсянников, Н. Н. Дергунова, С. К. Родионова, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Физика и химия обработки материалов. – 2017. – № 3. – С. 86-91.**ядро РИНЦ**

27. Структура керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридизации гафниевой фольги / К. Б. Кузнецов, И. А. Ковалев, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, С. В. Канныкин, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – № 4. – С. 422-426. – DOI 10.7868/S0002337X17040108.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Structure of ceramics produced through high-temperature nitridation of hafnium foil / K. B. Kuznetsov, I. A. Kovalev, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, s. v. Kannykin, , **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53. – No. 4. – P. 424-428. – DOI 10.1134/S0020168517040100.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

28. Development of a fuel element on the basis of the composition (Zr, U)N for a high-temperature reactor / I. A. Kovalev, A. V. Shokodko, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, A. A. Ashmarin, A. V. Tenishev, T. Yu. Kolomiets, E. A. Shokodko, A. A. Chesnokov, D. P. Shornikov, G. P. Kochanov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1134. – 012075. – DOI 10.1088/1742-6596/1134/1/012075.**ядро РИНЦ, Scopus**

29. Physico-chemical fundamentals for high-temperature single-stage synthesis of compact ceramics based on zirconium nitride / A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, I. A. Kovalev, S. V. Kannykin, A.A. Ashmarin, A. V. Shokodko, D. V. Prosvirnin, A. A. Konovalov, E. A. Shokodko, A. A. Chesnokov, G. P. Kochanov, **A. S. Chernyavskii**, V. M. Ievlev, K. A. Solntsev // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol.1134. – 012076. – DOI 10.1088/1742-6596/1134/1/012076.**ядро РИНЦ, Scopus**

30. New hierarchical titania-based structures for photocatalysis / I. A. Kovalev, , A. A. Petrov, O. A. Ibragimova, A. V. Shokodko, **A. S. Chernyavskii**, E. A. Goodilin, K. A. Solntsev, A. B. Tarasov // Mendeleev Communications. – 2018. – Vol. 28. – No. 5. – P. 541-542. – DOI 10.1016/j.mencom.2018.09.031.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**

31. Структура и твердость керамики, синтезируемой в процессе высокотемпературной нитридизации титановой фольги / С. В. Шевцов, И. А. Ковалев, А. И. Огарков, С. В. Канныкин, Д. В. Просвирнин, **А. С. Чернявский**, К.А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54. – № 3. – С. 311-316. – DOI 10.7868/S0002337X18030144.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Structure and hardness of ceramics produced through high-temperature nitridation of titanium foil / S. V. Shevtsov, I. A. Kovalev, A. I. Ogarkov, S. V. Kannykin, D. V. Prosvirnin, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54. – No. 3. – P. 295-300. – DOI 10.1134/S0020168518030135.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

32. Фазовые превращения в приповерхностном слое компактной керамики на основе нитрида циркония / И. А. Ковалев, А. В. Шокодько, А. И.

Огарков, С. В. Шевцов, А. А. Коновалов, С. В. Канныкин, А. А. Ашмарин, Т. Ю. Коломиец, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 7. – С. 769-774. – DOI 10.1134/S0002337X1907008X.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Phase transformations in the surface layer of compact zirconium nitride-based ceramics / I. A. Kovalev, A. V. Shokodko, A. I. Ogarkov, S. V. Shevtsov, A. A. Konovalov, S. V. Kannykin, A. A. Ashmarin, T. Yu. Kolomiets, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev, // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55. – No. 7. – P. 724-729. – DOI 10.1134/S0020168519070082.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

33. Структурные и фазовые превращения в компактной керамике на основе нитрида титана в процессе высокотемпературного нагрева в газовых средах / И. А. Ковалев, А. И. Огарков, А. В. Шокодько, С. В. Шевцов, А. А. Коновалов, С. В. Канныкин, А. А. Ашмарин, Г. П. Кочанов, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 8. – С. 903-907. – DOI 10.1134/S0002337X19070091.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Structural and phase transformations in compact titanium nitride-based ceramics during high-temperature heating in gaseous media / I. A. Kovalev, A. I. Ogarkov, A. V. Shokodko, S. V. Shevtsov, A. A. Konovalov, S. V. Kannykin, A. A. Ashmarin, G. P. Kochanov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55. – No. 8. – P. 851-855. – DOI 10.1134/S0020168519070094.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**)

34. Микроструктура керамики, полученной в процессе высокотемпературного окисления титановой фольги в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, И. А. Ковалев, А. И. Огарков, С. В. Шевцов, А. В. Шокодько, Г. П. Кочанов, Т. Н. Пенкина, А. А. Фомина, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2019. – № 1. – С. 65-72. – DOI 10.30791/1028-978X-2019-1-65-72.**ядро РИНЦ**

35. Особенности микроструктуры монокристаллического титана после длительного окисления при температуре 875 °С / С. В. Шевцов, В. Ю. Зуфман,

И. А. Ковалев, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2019. – № 2. – С. 61-67. – DOI 10.30791/1028-978X-2019-2-61-67.**ядро РИНЦ**

36. Исследование газонасыщения титана и особенности формирования керамического слоя в рамках подхода окислительного конструирования / В. Ю. Зуфман, А. В. Шокодько, И. А. Ковалев, А. А. Ашмарин, А. И. Огарков, Н. А. Овсянников, А. А. Климов, С. Н. Климаев, Г. П. Кочанов, Е. А. Шокодько, А. А. Чесноков, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Перспективные материалы. – 2019. – № 5. – С. 61-69. – DOI 10.30791/1028-978X-2019-5-61-69.**ядро РИНЦ** (переводная версия: Research of titanium saturation with gas and feature of ceramic layer formation using the oxidative constructing approach / V. Yu. Zufman, A. V. Shokodko, I. A. Kovalev, A. A. Ashmarin, A. I. Ogarkov, N. A. Ovsyannikov, A. A. Klimov, S. N. Klimaev, G. P. Kochanov, E. A. Shokodko , A. A. Chesnokov, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Inorganic Materials: Applied Research. – 2019. – Vol. 10. – No. 5. – P. 1171-1176. – DOI 10.1134/S2075113319050381.**ядро РИНЦ, Scopus, Q2**)

37. Distribution of impurities in ceramics based on zirconium nitride obtained using the oxidative constructing approach / I. A. Kovalev, S. V. Shevtsov, K. G. Vorkachev, A. A. Ashmarin, A. V. Shokodko, A. I. Ogarkov, N. A. Ovsyannikov, G. P. Kochanov, A.V. Tenishev, V. N. Kazakova, D.P. Shornikov, E. A. Shokodko, S. S. Strelnikova, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 848. – 012062. – DOI 10.1088/1757-899X/848/1/012062.**ядро РИНЦ, Scopus**

38. Structure and strength characteristics of rutile ceramics obtained with the approach of oxidative constructing / I. A. Kovalev, S. V. Shevtsov, A. I. Ogarkov, A. V. Shokodko, V. Yu. Zufman, G. P. Kochanov, E. A. Shokodko, S. S. Strelnikova, **A. S. Chernyavskii**, K. A. Solntsev // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. Vol. 1758. – 012018. – DOI 10.1088/1742-6596/1758/1/012018.**ядро РИНЦ, Scopus**

39. Synthesis of ceramics based on titanium, zirconium, and hafnium nitrides / **A. S. Chernyavskii** // Inorganic Materials. – 2019. – Vol. 55. – No. 13. – P. 1303-1327. – DOI 10.1134/S0020168519130016.**ядро РИНЦ, Scopus, Web of Science Core Collection, Q2**

ПАТЕНТНЫЕ ДОКУМЕНТЫ

1. Thin-walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano, A. Shustorovich // Pat. USA No. 6, 045, 628. – 2000.

2. Thin-walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano // Pat. USA No. 6, 051, 203. – 2000.

3. Thin-walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano, A. Shustorovich // Pat. USA No. 6, 071, 590. – 2000.

4. Thin–walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano, A. Shustorovich // Pat. USA No. 6, 077, 370. – 2000.

5. Methods of making sintered metal oxide articles / K. Solntsev, E. Shustorovich, S. Myasoedov, V. Morgunov, **A. Chernyavskii**, Yu. Buslaev, R. Montano, A. Shustorovich // Pat. USA No. 6, 461, 562. – 2002.

6. Способ получения нитрида тугоплавкого металла, изделия из него, полученные этим способом, и их применение / К. Б. Кузнецов, К. А. Солнцев, **А. С. Чернявский** // Патент на изобретение RU 2 337 058 C2. – 2008.

7. Покрытие на имплант из титана и его сплавов и способ его приготовления / К. А. Солнцев, Е. А. Дробаха, Г. С. Дробаха, **А. С. Чернявский** // Патент на изобретение RU 2 502 526 C1. – 2013.

8. Способ получения фотокаталитического диоксида титана модификации анатаз и брукит на поверхности керамического изделия из рутила, полученного окислительным конструированием / И. А. Ковалев, А. Б. Тарасов, А. В. Шокодько, **А. С. Чернявский**, К. А. Солнцев // Патент на изобретение RU 2 678 206 C1. – 2019.

9. Способ получения высокотемпературных керамических термоэлектрических преобразователей для высокотемпературной термометрии из нитридов элементов подгрупп титана и ванадия методом окислительного конструирования. И. А. Ковалев, Г. П. Кочанов, И. Д. Рубцов, А. И. Шокодько, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев. // Патент на изобретение RU 2 783 871 C1. – 2021

10. Способ получения светопоглощающей керамики / А. И. Ситников, Д. А. Иванов, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев // Патент на изобретение RU 2 759 827 C1. – 2022

ДИССЕРТАЦИЯ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием / А. С. Чернявский // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – Москва. – 2011.

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА НАУК

Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием / А. С. Чернявский // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. – Москва. – 2011.

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Существующие типы керамических материалов и области их применения.

К керамике относят очень обширную по составу группу материалов, технология которых включает синтез исходных порошков, их формование и последующее спекание готового изделия. Керамические материалы синтезируют на основе оксидных соединений, нитридов, карбидов, карбонитридов. Наиболее широко представлена керамика на основе оксидов: обладающие спекшимся или мелкопористым черепком и однородной плотной структурой фарфор, фаянс, майолика, специальные керамики (корундовая, муллитовая, энстатитовая или стеатитовая, кордиеритовая, на основе метатитаната бария, ферритов - феррошпинелей, феррогранатов и др.) и керамика с малооднородным и пористым изломом, представителем которой являются огнеупоры [1; 11]. Важное значение получили высокотемпературные сверхпроводящие керамические материалы на основе сложных оксидных соединений, в связи с их применением в электронике, электротехнике, при создании томографов, квантовых интерферометров, элементов памяти и др. [12–14]. К наиболее перспективной, исследователи относят керамику нового поколения, характеризующуюся высокими эксплуатационными свойствами. В керамике нового поколения выделяют керамические материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония, оксида алюминия, их композиций и керамические биоактивные материалы на основе гидроксиапатита и трикальцийфосфата [15; 16]. Синтетические материалы на основе аналогов минеральной составляющей природной кости создают главным образом на основе гидроксиапатита. Варьируя соотношением компонентов в композиционных материалов изготавливают биологически активные керамические изделия разного назначения: от несущих нагрузку имплантантов до пористых растворимых матриксов для клеточных технологий восстановления костных тканей [17; 18]. Одним из наиболее распространенных материалов, используемых в медицинских технологиях,

является оксид циркония с добавками оксида иттрия и оксида алюминия. Этот материал сочетает высокие механические свойства, хороший внешний вид и при этом биологически инертен. Керамика, созданная на основе стабилизированного кубического оксида циркония с добавками, широко используется при создании твердых электролитов в топливных элементах, датчиках и газоразрядных устройствах. Кислородно-ионные проводники с высокими значениями электропроводности, созданные на основе сложнооксидных фаз с общей формулой $Bi_4V_{2-2x}Me_{2x}O_{11}$ (где Me = Li^+, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}, Pb^{4+}, Nb^{5+}) известны в литературе под названием BIMEVOX [19; 20].

Из оксидной керамики с высокими эксплуатационными свойствами, изготовленной на основе частично стабилизированного оксида циркония, оксида алюминия, диоксида титана и композиций на их основе изготавливают фильеры, керны для вытягивания труб, подшипники, стаканы и мелющие тела, рабочие части насосов, перекачивающие высокоабразивные суспензии, фильтры с высокой прочностью [2; 3; 16; 21–23].

Функциональные материалы, созданные на основе нанопорошков, благодаря особенностям строения, по свойствам существенно отличаются от обычных поликристаллических материалов. Керамика на основе нанокристаллического оксида цинка применяется для изготовления прозрачных УФ абсорбирующих покрытий и антибактериальных материалов [16]. Наноразмерный диоксид церия входит в состав керамических активных покрытий в катализаторах в процессах обезвреживания продуктов сгорания автомобильного топлива, в качестве твердофазных топливных элементов, прозрачных УФ абсорбентов, входит в состав полупроводниковых керамических материалов (Chemical-Mechanical Planarization Slurries). Нанокристаллическая керамика на основе оксида алюминия применяется в качестве высокотемпературных (термоизолирующие материалы) и высокопрочных защитных элементов (детали бронежилетов), в виде оптически прозрачной керамики, в бессвинцовых пулях наноструктурных

люминофорах и для дозиметрии больших доз (до 1 kGy) бета-излучения с использованием термолюминисцентных глубоких глубоких ловушек [24].

Керамика на основе нитридов металлов подгруппы титана находит широкое применение в микроэлектронике, медицине, при изготовлении обрабатывающего инструмента, в аэрокосмической индустрии и ядерной технике. Из электропроводной нитридной керамики изготавливают проволоки, трубки и сферы, гибкие пленки, сенсоры, тигли, пресс-формы и топливные элементы. Высокая электропроводность определяет использование нитрида титана в диодах Шоттки и МДП-транзисторах [25] .

Нанопроволока из нитрида титана применяется в качестве анода для литиевых батарей и в микроэлектронике [26], иногда совместно с нанопроволокой из нитрида циркония [27]. Пленки из нитрида титана используют в качестве анодного материала в гибких литий-ионных батареях, в качестве сверхъемкостных электродов [28], сенсоров для электроанализа, суперконденсаторов, добавок, повышающих электрическую проводимость в литий-ионных батареях с малой ёмкостью на основе мезопористых микросфер из нитрида титана [29]. Из электропроводящей химически стойкой нитридной керамики изготавливают резистивно нагревающиеся тигли, устойчивые к воздействию расплавов металлов, пресс-формы для оснастки электроразрядных методов компактирования. Вследствие своей биологической совместимости нитридную керамику используют для изготовления биоимплантов [30]. Каталитические свойства покрытых углеродом нанотрубок нитрида титана используются при восстановлении кислорода в топливных ячейках [31]. Полые наносферы из TiN вследствие их низкой плотности, большой площади поверхности и особых оптических свойств используют как фильтрующие слои, как материал для изготовления покрытий, катализаторов и инкапсулирующих агентов [32]. Высокая твердость, тугоплавкость и химическая инертность нитридной керамики применяется в технологии абразивных и защитных покрытий [26; 29], спеченные субмикронные порошки нитрида титана используются для замены

карбида вольфрама [33]. Добавка TiN в виде субмикронного порошка обеспечивает увеличение твёрдости, трещиностойкости и прочности монолитной структуры керамики и сплавов [34]. Представляет интерес композитная керамика типа $TiN – TiB_2$, $TiN – Si_3N_4$, характеризующаяся высокими прочностными характеристиками [35; 36]. Способность нитрида титана и композитов на его основе поглощать радиоволны и свет в широком диапазоне частот (200 – 2 500 нм) при высоких температурах при очень низком уровне отражённого радиоизлучения используется при создании антирадарных покрытий [37].

Отдельное направление применения TiN и ZrN – создание инертной матрицы для топлива ядерного реактора нового поколения [38], в частности, матрицы для актинидов в топливах новых поколений в АЭС [39–46].

1.2 Способы создания изделий из керамики.

Основная цель известных керамических технологий - создание керамики с максимальными функциональными свойствами; плотностью, прочностью, химической и температурной стойкостью. В основе большинства известных способов создания керамических материалов лежат процессы спекания порошков [47]. Порошкообразные керамические массы представляют собой смесь измельченных и смешанных исходных компонентов заданного состава и гранулометрии, содержащих добавки органических связок и пластификаторов. Из этих смесей получают пластические формовочные массы, которые при дальнейшем увеличении содержания воды с добавкой электролитов (пептизаторов) превращают в жидкие керамические массы (суспензии) [11; 13]. Сухие порошки консолидируют из предварительно спрессованных заготовок свободным, свободным реакционным, термическим плазменным [48] и микроволновым спеканием [49; 50], спеканием под давлением (горячее и горячее изостатическое прессование), а также методами электроимпульсной консолидации.

В производстве фарфора, фаянса и некоторых других видов керамики, пластичную формовочную массу получают из шликера частичным

обезвоживанием с последующей гомогенизацией [51]. При изготовлении некоторых видов технической керамики литейный шликер приготовляют без глин и каолинов, добавляя в тонкомолотую смесь исходного сырья термопластические и поверхностно-активные вещества (например, парафин, воск, олеиновую кислоту), которые потом удаляются предварительным низкотемпературным обжигом заготовок [3; 11; 13; 52]. Выбор метода формования керамики определяется в основном формой изделий. Изделия относительно простой формы прессуются из порошкообразных масс в стальных пресс-формах на механических и гидравлических прессах [13; 53; 54], формуются из пластичных масс выдавливанием через фильеры. Изделия более сложных форм отливаются в гипсовых формах из керамического шликера или отливкой из парафинового шликера. Заформованные тем или иным способом изделия подвергаются сушке [13; 55] и направляются на спекание. Аддитивные технологии доказали свои преимущества при изготовлении высокотехнологичных изделий в единичных количествах или малыми сериями [56]. Такими преимуществами являются: высокий КИМ – практически отсутствуют отходы при формовании заготовок, низкие энергетические затраты при формовании заготовок (не требуется предварительный обжиг заготовок и последующая механическая их обработка), высокая гибкость и сокращение сроков при производстве – заготовка выращивается по 3D модели, недорогое оборудование и инструмент – дельта-робот и фильеры. Так, методами FDM и Binder Jetting изготовлены изделия из керамики Si_3N_4-Al_2O_3 с открытой пористостью ~17% соответствующие условиям работы разрядной камеры электрореактивного двигателя. Однако ни точность (0,2 мм), ни скорость (0,5 мм/ч) нельзя признать удовлетворительными. Другим способом изготовления керамических изделий является технология гелькастинга, использующая в качестве фидстока (шликера) геля, состоящего из керамического порошка, растворителя и мономера [3; 11; 21]. Например, этим способом [21] изготовлена спиральная пружина из t-ZrO_2 (Æ16 мм, высота 17 мм). Введение

отвердителя и смешивание его с гелем может производится непосредственно в печатающем узле (перед фильерой) дельта-робота. Тогда, регулируя вязкость геля можно добиваться как относительно высокой производительности, так и высокой размерной точности при FDM-технологии. Отдельным перспективным направлением видится применение гелей из светоотверждаемых или термореактивных полимеров при технологии типа STL. За счет относительно высокой вязкости геля его тонкий слой на поверхности заготовки не будет деформироваться при экспонировании лазерным лучом. При этом возможно достижение высокой точности изготовления изделий, в том числе на серийно выпускаемом оборудовании. Ключевая проблема технологии и оборудования для формования заготовок - приготовление фидстока (геля), его характеристик, характеристик материала заготовки и спеченного керамического изделия [57–60].

Технологией 3D печати создают эксклюзивные модели как в одном экземпляре, так и небольшими партиями, создавая новые формы и тонкие слои, чего очень сложно добиться с помощью традиционных технологий. При помощи 3D принтера появилась возможность изготовления 3D-печатных объектов из жидких материалов, таких как жидкая керамика, фарфор, глина, алюминий, цирконий и другие. Отличительной особенностью является высокая детализация 3D-печатных объектов. Экструдер печатает изделия из шликерной массы с точностью, сопоставимой с 3D-печатными объектами из пластиковых полимеров. Одним из наиболее интересных и перспективных направлений 3D-печати является создание медицинских объектов [61; 62].

Некоторые керамические изделия (протезы и зубные коронки, применяемые при эндопротезировании и в стоматологии) изготавливают по технологии, включающей в себя создание керамических заготовок простой формы с последующим фрезерованием изделия по созданной компьютерной модели и его финальным спеканием. При этом производится механическая обработка полуфабриката с известным коэффициентом усадки, который не обладает максимальными характеристиками спеченной керамики.

Спекание является важным технологическим процессом, способным обеспечивать необходимый фазовый состав и все важнейшие свойства керамики. Основная характеристика последовательных стадий спекания – относительная плотность керамики, выражающая отношение ее плотности к плотности соответствующего монокристалла. Достигнутая плотность и другие свойства керамики определяются температурой спекания, давлением, составом атмосферы и параметрами предварительной обработки исходного компакта. Спекание кристаллических фаз часто проводят с участием жидких фаз, образующихся из эвтектических расплавов [63; 64].

В зависимости от состава керамической массы и температуры обжига в фарфоровых, стеатитовых и др. плотно спекшихся изделиях содержание жидкой фазы в процессе спекания достигает 40-50% по массе и более. Силами поверхностного натяжения, возникающими на границе жидкой и твёрдой фаз, зёрна кристаллических фаз (например, кварца в фарфоре) сближаются, а газы, распределённые между ними, вытесняются из капилляров. В результате спекания размеры изделий уменьшаются, возрастают их механическая прочность и плотность [13].

Спекание некоторых видов технической керамики (например, корундовой, бериллиевой, циркониевой, нитридной, карбидной) осуществляется без участия жидкой фазы в результате объемной диффузии и пластического течения, сопровождающихся ростом кристаллов. Спекание в твердых фазах происходит при использовании весьма чистых материалов и при более высоких температурах, чем спекание с участием жидкой фазы, и потому получило распространение лишь в производстве технической керамики с высокими эксплуатационными свойствами на основе высокодисперсных порошков оксидов, нитридов, карбидов и композиций на их основе. В соответствии с комплексом предъявляемых требований степень спекания разных видов керамики колеблется в широких пределах [3; 13; 52].

С целью получения высокоплотных текстурированных керамик применяют горячее прессование [65; 66], горячее изостатическое прессование

[67–69], обработку давлением в режиме сверхпластичности [70], электроразрядные методы: спарк-плазменное спекание (СПС) и высоковольтной электроразрядной искровой консолидации (ВЭИК) [71–74] и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [75]. Суть метода СВС заключается в проведении экзотермической реакции взаимодействия исходных компонентов в режиме распространения волны горения без использования внешних источников нагрева. Помимо синтеза бескислородной керамики, СВС-процесс нашел применение для получения оксидных материалов сложного состава [9; 76]. Особенностью продукта, получаемого в результате СВС-процесса, является его неравновесность из-за высокой концентрации структурных дефектов, возникающих в условиях значительных градиентов температуры, экстремально высоких скоростей нагрева и охлаждения [77].

Нитридная керамика характеризуется высокой электро- и теплопроводностью, высокой износостойкостью, химической инертностью и радиационной стойкостью. Нитридную керамику обычно изготавливают спеканием соответствующих порошков нитридов металлов (например, подгруппы титана MeN, реже Me_2N и Me_3N_2 (Me = Ti, Zr, Hf) [78].

Консолидация порошков нитридов – более сложная задача, чем оксидов или карбидов, в которых скорость объемной диффузии и диффузии по границам зерен намного выше, а соотношение энергии границ зерен и свободной поверхности, значительно ниже [36; 38; 42; 79–84].

Керамика, созданная свободным спеканием прессовок, характеризуется низкой плотностью. Высокая температура плавления, низкий коэффициент взаимной диффузии (0.026 $м^2/с$ при 2 400 – 2 600 °C), прочные ковалентные связи и существование на поверхности спекаемых частиц пленок оксидных фаз значительно затрудняют синтез с высокоплотной (близкой к 100 %) керамики. При повышении температуры спекания относительная плотность керамики для косвенного нагрева сопротивлением и при прямом микроволновом нагреве увеличивается с 70 и 78 % при 1 000 ºС до 97 и 99 %

при 1 500 и 1 300 °С соответственно. Средний размер зерен увеличивается с 70 нм при 1 000 °С до 270 и 180 нм при 1 500 и 1 300 °С соответственно Относительная плотность выше 95 – 96 % достигается только с ростом зерен. Для технологий на основе свободного спекания установлены два основных этапа: уплотнение керамики до 95 % при незначительном росте зёрен (1 100 – 1200 °С, свободное спекание; 1 350 – 1 400 °С, микроволновое спекание) и этап активного роста зёрен при длительном уплотнении с повышением температуры. Предварительным спеканием до 85 % не допуская роста зёрен можно создавать сверхплотную (до 99.6 %) керамику [50]. Средний размер зёрен в керамике, синтезированной микроволновым спеканием при 1 400 °С – 80 нм, свободным спеканием – 155 нм. Микроволновое спекание при 1 500 °С дает увеличение размера зёрен до 150 – 400 нм. Сопоставление механических характеристик показало, что свободным спеканием можно создавать керамику плотностью 99 % уже при 1 400 °С, в то время как достигнуть такой плотности микроволновым нагреванием (96 % при 1 500 °С) не удалось, потому что при плотности больше 80 % нитрид титана начинает отражать микроволновое излучение. Путь решения этой задачи видится в сочетании микроволнового и свободного спекания в одной технологической схеме [85].

В отличие от свободного спекания технологии горячего прессования и горячего изостатического прессования позволяют провести консолидацию порошка в одну стадию. Установление оптимальных параметров процесса позволяет достигать максимальной плотности с сохранением стехиометрического состава нитридов [86]. Горячим изостатическим прессованием порошков нитрида циркония микронного размера при 1 400 °С достигали плотности керамики 80 – 85 %, при 1 800 ºС – 99 % с одновременным ростом зерен при увеличении времени прессования. При прессовании в течение 24 ч размер зерен достигает миллиметра. Предпочтительное кристаллографическое направление роста зерна <111> [42]. Горячее прессование нитрида циркония при температуре 1 700 и 2 000 °С

показало, что плотность увеличивается с 98 % до 98.3 % при уменьшении модуля Юнга с 380±11 до 347±13 ГПа и микротвердости с 19.4±0,3 до 17.2±0,6 ГПа вследствие роста зерен в процессе собирательной рекристаллизации [82]. Методом горячего прессования при 1 800 °С достигнута относительная плотность 99.6 % при размере зерен 2 – 7 нм. Методом горячего изостатического прессования при 1 950 °С создавали керамику с относительной плотностью 99.8 % с размером зерен 60 нм. Микротвердость компактов проходит через максимум в 30 ГПа при 1 150 °С и уменьшается с ростом температуры до 18 ГПа при 1 600 °С вследствие роста зерен от 18 до 300 нм. В работе [87] показано, что горячим прессованием нитрида титана можно создавать как высокоплотную керамику, так и керамику с ажурной высокопористой субструктурой.

В работах [38; 88] исследовали влияние атмосферы на микроструктуру керамики, изготовленной горячим прессованием порошков TiN в вакууме (5 Па), в атмосфере азота и аргона. Лучший результат горячего изостатического прессования нитридных порошков (плотность 95 %) был достигнут в атмосфере азота особой чистоты при ~ 2 000 °С в течение 1 ч [79]. Плотность 99 % была получена только для порошков с частицами сферической формы с этапом холодного прессования при 250 МПа и последующей выдержкой в течение 2 ч при температуре 1 950 °С и давлении 195 МПа [80]. Прессованием в вакууме достигали большей плотности керамики при более низкой температуре, чем в атмосфере аргона. Керамику с самой низкой плотностью синтезировали при 1 500 °С в атмосфере азота. Однако, спекание в азоте позволяет создавать керамику с минимальным размером зерна: 641 нм против 961 нм для спрессованной в вакууме. Следует отметить, что при 1 600 °С горячее прессование в вакууме становится неэффективным из-за повышения давления паров TiN. Авторы считают, что процесс уплотнения зависит от наличия азотных вакансий, количество которых определяется атмосферой спекания. Вакуум инициирует их образование, атмосфера азота подавляет [38]. Из данных кинетики горячего

прессования следует, что скорость роста зерен в одинаковых условиях для нитрида титана во много раз выше, чем для нитрида циркония. Содержащиеся в нитриде циркония оксидные фазы характеризуются высоким давлением паров, испарение способствует собирательной рекристаллизации, поэтому нитрид циркония эффективно спекается как в вакууме, так и в атмосфере азота. Нитрид титана, характеризующийся более высоким давлением паров, при 2 000 – 2 100 °С частично диссоциирует на титан и азот и не препятствует росту зерен. Наличие на поверхности частиц порошка кислорода может быть причиной хемокоалесценции. Растворение кислорода в нитриде с изоморфным замещением азота в структуре TiN способствует диффузионной коалесценции частиц. Возникает хемокоалесценция, которая при температуре 1 000 °С в случае нитрида титана приводит к формированию монокристальных образований из поликристаллических агломератов. Монокристальные образования трансформируются в монокристальные зерна, являющиеся центрами роста в собирательной рекристаллизации [88].

При длительной выдержке в вакууме происходит потеря азота с образованием нестехиометрических нитридов [89]. Горячим прессованием порошков HfN и ZrN стехиометрического состава в вакууме при высоких температурах удается достигать большую плотность с потерей стехиометрии до $MeN_{0.92}$ [84; 90]. Для восстановления стехиометрического состава керамику необходимо отжигать в азотно-водородной атмосфере [41]. Математическое моделирование процессов компактирования чистых и содержащих добавки нитридов свободным спеканием и горячим прессованием показывает, что эти методы не всегда пригодны для формирования плотной механически прочной керамики из нитридных материалов [74].

Недостатки традиционных методов создания керамики в первую очередь связаны с неравномерностью прогрева по объему шихты и необходимостью ее длительного выдерживания при высокой температуре. Одним из путей решения проблемы длительности температурной обработки является уменьшение времени спекания за счет использования электрического тока в

качестве источника нагрева во всем объеме образца. Наиболее известны методы SPS и HVDEC. Спекание происходит при пропускании электрического тока через находящиеся под давлением компакты за счет тепла, которое генерируется прямо внутри образца. Созданная таким способом керамика имеет высокую плотность, контролируемую пористость, малые (нано-) размеры зёрен, а сам процесс спекания происходит за несколько минут при низком температурном градиенте. Электроразрядные методы менее чувствительны к фракционному составу, форме и степени агломерации частиц, содержанию оксидных фаз в исходном порошке по сравнению с методами свободного спекания, а уплотнение порошков методами SPS и HVDEC проходит в соответствии с закономерностями, характерными для технологии горячего прессования [91]. Главным преимуществом электроразрядных методов является низкая температура консолидации, высокая скорость нагрева и небольшое время выдержки – факторы, которые обеспечивают сохранение размера зерна в интервале оптимальных температур [38–42]. Плотность керамики TiN, спеченной при 1 380 °C за 5 мин (нагрев – 4 мин, выдержка – 1 мин) составила 95 % при размере зерен 100 – 150 нм. Дальнейшее нагревание сопровождается стремительным ростом зёрен вплоть до единиц мкм [92]. Средний размер зёрен в керамике, спекаемой посредством SPS из порошка ZrN составил 10 – 20 мкм, размер пор – 1 – 2 мкм. Спарк-плазменным спеканием нитрида циркония при температуре 1 500, 1 600 и 1 800 °C синтезирована керамика с плотностью 82, 91 и 93 % соответственно и средним размером зёрен, близким к размеру частиц исходного порошка – 10 – 20 мкм [39]. Как и в случае рассмотренных порошковых технологий керамики основными параметрами, определяющими кинетику усадки и микроструктуру компактов, для SPS и HVDEC являются давление прессования, максимальная температура и время выдержки.

Нитриды переходных металлов образуют фазы внедрения, т.е. фазы с простыми структурами, построенными по типу внедрения атомов неметалла в кристаллическую решетку металла. Условием образования таких фаз является

удовлетворение правилу Хэгга [93], но в основном они справедливы. Согласно этому правилу, отношение радиусов атома металла R_{Me} и атома неметалла R_X должно удовлетворять условию (1.1)

$$0,41 \leq R_X / R_{Me} \leq 0.59 \quad (1.1)$$

Для углерода, азота, кислорода и переходных металлов IV и V групп значение R_X / R_{Me} всегда меньше критической величины Хегга [94; 95].

Характерной особенностью получаемых соединений является существование кристаллической решетки металла, которая служит матрицей для внедряющихся атомов неметалла в ее междоузельные пустоты и образующих неметаллическую подрешетку. Матрицей структуры внедрения является решетка металла, в тетраэдрические или октаэдрические поры которой внедрены атомы неметалла; при этом может происходить искажение решетки. Фазы внедрения с составом Me_4X образуют обычно ГЦК – решетку, с составом Me_2X – гексагональную плотноупакованную (ГПУ), с составом MeX – ГЦК, ОЦК, или гексагональную [94; 96].

Керамика в виде нитридной фазы была получена при сжигании титановых порошков в атмосфере азота при высоком давлении [97], спеканием смеси ZrN с порошками циркония и титана в атмосфере азота [82]. Образование фазы керамического нитрида на поверхности металлов подгруппы титана описано в работах академика РАН А. Г. Мержанова с сотр. на проволоках толщиной 0.22 и 0.27 мм, нагреваемых электротермическим способом в токе газа. На поверхности проволок получали пленки из нестехиометрического нитрида, покрывающего α-твердый раствор азота в металле. Рост пленки происходил на проволоке, по всему сечению которой образовался β-твердый раствор азота в цирконии. Кинетика роста толщины пленки описывается параболическим законом [98; 99]. Высокотемпературное азотирование тонких нитей титана и циркония проводили при температурах ниже температуры плавления каждого металла. Образованию нитридных слоев значительной толщины предшествует насыщение металла азотом по всему сечению нити. В исследуемом интервале температур нестехиометрический нитрид состава TiN_{1-x} не образовывался, а

при азотировании циркония соотношение между толщинами слоев из α-твердого раствора и нестехиометрического нитрида ZrN_{1-x} составляло 3:1. Это соотношение определялось разностью диффузионных потоков в нитриде и α-твердом растворе. Кинетика роста толщины этих пленок аппроксимируется параболическим законом. Образование нитрида циркония является экзотермической реакцией, скорость выделения тепла для поликристалического металла выше, чем для монокристалла [98; 100]. Кинетика нитридизации титановых проволок и трубок при температурах 900 – 1 000 °С описывается параболическим законом с выходом на линейный участок, переход на который для низких температур происходит раньше. Внешний слой композита состоит из стехиометрического нитрида титана TiN, под которым находится смесь нестехиометрических нитридов состава $TiN_{0.5}$ и $TiN_{0.6}$ [101]/

Авторы [102; 103] изучали нитридизацию титановых и циркониевых образцов, нагревая их лазером в жидком азоте и в атмосфере азота с содержанием кислорода [104] для образования на поверхности металла твердых слоев нитридов. Нитридизацию титана проводили при 1100 °С в течение 40 мин в потоке ионов азота с энергией 80 кэВ и плотностью потока $(1 – 5)\cdot10^{17}$ $см^{-2}$ [105]. При нитридизации титана при 500 – 900 °С газообразным азотом, содержащим примеси кислорода, происходит образование нитридных фаз и одновременное разрушение образовавшихся фаз кислородом, причем соединения нестехиометрического состава TiN_x ($\boldsymbol{x} \leq 0.5$) взаимодействуют с кислородом легче, чем TiN [103].

Компактные нитриды титана состава TiN_x ($0.53 \leq \boldsymbol{x} = 1$) получали нитридизацией титановых заготовок (преформ) размером $12 \times 12 \times 1$ мм в атмосфере азота при температуре1500 – 1700 °С и давлении 2 атм в автоклаве. Нитридизация металла с образованием нестехиометрических нитридов начиналась при 1350 °С, основной процесс нитридизации проводили при 1500 и 1700 °С с последующей гомогенизацией в течение 3 недель в атмосфере аргона при 1350 °С для образования керамики однородного состава [106].

Керамические волокна и волокнистые материалы широко применяются в качестве теплоизоляционных материалов, для изготовления фильтров и армирования другой керамики [56; 107]. Наиболее распространены муллитово-кремнеземные волокна, которые получают путем сплавления смесей глинозема и кремнезема с добавкой незначительного количества модификаторов и раздувания выливаемой струи расплава потоком сжатого воздуха или пара в который предварительно вводится связующее [108]. Другим способом является растворный метод [109]. Глиноземистые волокна из шликера оксида или гидроксида алюминия получают вытягиванием волокна из вязкого концентрированного раствора хлорида алюминия. Волокна большой длины изготавливают выливанием тонкой струйки расплава из дуговой печи на один из двух вращающихся роторов. В качестве прекурсоров используются суспензии частиц α-оксида алюминия строго контролируемой гранулометрии в водных растворах солей алюминия. Волокно прекурсора, полученное сухим прядением, после пиролиза дает волокно α-оксида алюминия. Получение практически чистых волокон оксида алюминия с качественной и плотной микроструктурой представляет существенные трудности. Волокна оксида алюминия Almax производства Mitsui Mining имеют диаметр 10 микрон. Даже в этом случае процесс изготовления волокна приводит к неконтролируемому росту зерна и росту межзеренных пор при повышенных температурах, что существенно ухудшает механические и термические свойства. Для улучшения этих свойств обычно добавляется вторая оксидная фаза - такая, как оксид циркония ZrO_2 или оксид кремния SiO_2 [110]. Например, 3M Nextel волокна, используемые для изготовления фильтров, обычно состоят из оксида алюминия Al_2O_3, кремнезема SiO_2 и оксида бора B_2O_3 (в различных пропорциях) [111]. Эти волокна и пены достаточно дороги.

Для изготовления керамических волокон используют технологии пиролиза тканевых и минеральных волокон, пропитанных различными добавками, золями и растворами [112], обжиг предварительно вспененных

субстратов [113]. В качестве исходных материалов служат также металлоорганические полимеры и пропитанные вяжущим сухие нагретые под нагрузкой волокна, а также методы осаждения из паровой фазы на подложку [114].

Условием реализации основных технологических характеристик керамики является мелкое зерно в структуре материала. Наиболее высокие показатели механических свойств достигаются в материалах с ультрадисперстной структурой с размером ее фрагментов на субмикронном уровне. Получаемые на стадии измельчения компонентов порошки должны приобрести требуемые технологические характеристики (прессуемость, текучесть и др.), что достигается путем контролирования химического и фазового состава, морфологии и распределения частиц по размерам, а также их агломерирования [115] и активности при спекании. Для достижения поставленных на этой стадии целей применяются как традиционные керамические технологии (разнообразные мельницы, ультразвук), так и разнообразные методы синтеза прекурсоров [1; 13]. Одним из важных и перспективных направлений является прямой синтез нанодисперсных порошков, которые затем используются в качестве прекурсоров. Наночастицы и нанопорошки часто обладают уникальными физико-химическими свойствами, поэтому создание функциональных керамических материалов на их основе представляет значительный интерес [65].

Современные подходы к созданию функциональных материалов включают технологии тонких слоев, плёнок, гетероструктур и объёмных керамических материалов. Для создания пленок и тонких гетероструктур используют подходы, основанные на формировании пленок на поверхности подложки химическим взаимодействием, осаждением кристаллических, нанокристаллических и аморфных фаз. При создании объёмных керамических материалов используют компактирование порошков: свободное спекание с разными способами активации, прессование в вакууме, горячее изостатическое прессование, высокотемпературную газовую экструзию,

магнитно-импульсную, ударно-волновую, взрывную, электроимпульсную консолидацию, прессование в разряде плазмы, прессование с использованием интенсивной пластической деформации, прессование с ультразвуковым воздействием. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Ни один из методов не является универсальным и применяется для создания керамики с определёнными характеристиками. Все способы компактирования направлены на решение одних и тех же проблем: сохранение однородной кристаллической структуры, обеспечение равномерной максимальной плотности, предотвращение собирательной рекристаллизации и образования крупных пор. Это требует исследований в области фундаментальных закономерностей зависимости прочности и твердости, субструктурных свойств и других физических характеристик от размера зерна. Для всех методов компактирования не решены проблемы собирательной рекристаллизации, объёмной усадки, а также влияния агломерации, межзёренного трения, развитой удельной поверхности и высокой поверхностной энергии в компактируемых нанопорошках. Спекание порошков с применением пластификаторов приводит к увеличению пористости в спечённой керамике вследствие выгорания примесей и образованию нежелательных фаз вслевзаимодействия реагирования с ними. Походы к решению вышеупомянутых проблем компактирования сводятся к оптимизации физико-химических режимов уплотнения порошков подбором условий предварительного компактирования и спекания, температуры, времени, среды, физических свойств, формы и размеров частиц и связаны с подбором параметров процесса аппроксимацией экспериментальных данных

Из анализа литературных источников видно, что основные технологии керамики, основанные на процессе компактирования и спекания порошков с использованием различных способов активации, позволяют создавать керамику разной формы с плотностью близкой к теоретической. Однако, усложнение формы изделий, особенно при изготовлении тонкостенных конфигураций, в ряде случаев не позволяет достичь требуемого результата.

Проблемы, сопутствующие спеканию порошковых слоев, ограничивают применение 3D-технологий. В итоге подходы и способы решения проблем, определяющих создание керамики с предельными эксплуатационными свойствами, определяют постановку задач по созданию методов синтеза функциональной керамики. Путь решения видится в сочетании принципов, используемых в аддитивных технологиях, используемых при создании керамики из оксидов, карбидов или нитридов с простотой формования исходной заготовки из металла любой формы.

В работе [10] показано, что оксидирование металлов, контролируемое диффузией на большие расстояния, может протекать с образованием керамики с сохранением формы металлической заготовки. Предлагаемый подход, основанный на полном оксидировании металлических заготовок любой формы с формированием керамических изделий в одном технологическом процессе, позволил избежать проблем, связанных с компактированием порошков, но поставил необходимость глубокого иследования процессов, протекающих при полном оксидировании или нитридизации металлов.

1.3 Высокотемпературное окисление металлов.

Исследование окисления металлов изначально было связано с проблемами защиты металлов от высокотемпературной коррозии. Успешное решение этой проблемы потребовало подробного изучения физико-химических процессов, происходящих при окислении различных металлов, механизмов образования и роста оксидных слоев, закономерностей диффузии компонентов реакции, особенностей структуры и свойств образующихся оксидных пленок. Предложен трехэтапный механизм образования кермического оксидного слоя [116]: адсорбция газа на поверхности металла; зарождение кристалла химического соединения; рост кристаллов с формированием поликристаллической пленки. Для поливалентных металлов керамический слой может состоять из ряда слоев. Соединение с низшей валентностью образуется непосредственно у границы раздела с металлом; высшей - у границы раздела керамика-газ [117; 118]. В доступной литературе

встречаются работы, посвященные исследованию влияния массы и геометрической формы образца на форму кинетических кривых [119; 120].

Исследования термодинамики и кинетики диффузии в твердых телах показали, что для взаимной диффузии в бинарных системах с участием металлов характерно перемещение компонентов с различной скоростью. Установлено, что движущей силой диффузионного перемещения являются градиенты химических потенциалов компонентов, которые пропорциональны разности парциальных коэффициентов диффузии и исчезают в отсутствии градиента концентрации. Для процессов оксидирования и азотирования, протекающих при высокой температуре, необходимо учитывать вклад переноса вещества (ионов) в температурном поле термодиффузии [121]. Сказанное выше применимо к многокомпонентным системам, где приходится учитывать взаимодействие между атомами компонентов системы с учетом примесей, образование, выделение и распад фаз или твердых растворов, а также учесть вклад потоков вакансий и энергии. Исследовано влияние структуры на скорость диффузии как разницы энергии активации диффузии по границам зерен, диффузии в зерно и в объеме [121].

Исследование процессов формирования на поверхности металлов тонких керамических пленок и толстых слоев окалины проводилось с целью улучшения эксплуатационных свойств металлических изделий, создания функциональных материалов на металлических подложках и в процессе разработки способов защиты металлов от высокотемпературной коррозии. В рамках подхода, предложенного академиком Солнцевым, появилась необходимость решения противоположной задачи: установления физико-химических закономерностей и механизма процесса полного оксидирования или нитридизации как способа синтеза керамических материалов с заданными свойствами и изделий на их основе.

1.3.1 Образование керамических пленок.

Высокотемпературное взаимодействие металлов с газами приводит к образованию на их поверхности керамики. Способ проведения процесса

окисления определяет глубину протекания и состояние продуктов реакции. В работах Таммана [122], Пиллинга и Бедворса [123] исследование гетерофазных реакций начиналось с изучения физико-технологических закономерностей формирования керамических пленок. Авторы утверждали, что скорость роста керамики определяется диффузией металла и кислорода через плотную пленку на поверхности. В классических работах предложены разные механизмы формирования пленок [123; 124]. Установлен диффузионный механизм роста пленок [125], контролируемый встречной диффузией атомов металла и кислорода на малые расстояния сквозь пленку. Локализация зоны роста керамики определяется соотношением скоростей движения ионов металла и атомов кислорода. Предложены принципы ориентационного и размерного соответствия образования решетки нового соединения на поверхности металла [126]. Рост толщины оксидного слоя для плотной керамики происходит за счет твердофазной диффузии, движущая сила которой определяется химическим потенциалом. В случае образования пористого оксида, не являющегося диффузионным твердофазным барьером для кислорода и металла, реакция лимитируется процессами, протекающими на границах фаз. Для металлов, способных образовывать соединения разной валентности, керамический слой может состоять из ряда оксидных слоев [117]. В настоящее время технология создания пленок и механизмы их роста подробно изучены. Описан общий механизм роста поликристаллических слоев, механизмы роста эпитаксиальных пленок, установлен вклад рекристаллизации в размер зерен в сформировавшейся пленке [127; 128]. В печатных работах, посвященным последним достижениям в области роста эпитаксиальных пленок показано, что процесс замещения матрицы протекает постепенно, не разрушая ее кристаллической структуры. Ориентацию пленки задает кристаллическая структура исходной матрицы, а не только поверхность подложки, как это реализуется при использовании традиционных методик выращивания пленок. Приведено сравнение нового метода роста с классическими механизмами роста тонких пленок. Подробно описана

структура и состав слоев [129; 130]. Показано, что структурообразование и субструктурные изменения в тонких пленках предваряются процессами фазообразования в подложке - кристаллизация, рекристаллизация, синтез, атомное упорядочение. Морфология роста в тонких слоях характеризуется анизотропными формами и локализацией. Синтез и фазовые превращения инициируют рекристаллизацию в тонких пленках и, как следствие, развитие субструктуры - формирование межкристаллитных и межфазных границ, дефектов упаковки, дислокационной структуры. С ростом толщины пленки происходит формирование градиентной зеренной субструктуры, которая формируется путем многократного увеличения размеров зерен в направлении роста, а также в плоскости подложки (латеральное развитие) [131], возрастает пористость, появляются макродефекты [132] и, как следствие, снижаются физико-механические свойства.

1.3.2 Формирование оксидных слоев

Кинетика роста толстых оксидных слоев была описана Вагнером [133]. Перенос вещества через слой оксида происходит в виде ионов и электронов, рост керамики контролируется высокотемпературной диффузией [133; 134]. Теория адекватно описывает кинетику роста керамических пленок толщиной 100 – 200 мкм.

В зависимости от условий синтеза, кинетика окисления металлов описывается уравнениями:

а) Закон прямой логарифмической зависимости:

$$Y=K_1\text{-}lg(B\tau+l) \qquad (1.2)$$

б) Закон обратной логарифмической зависимости:

$$\frac{K2}{Y} = A - \lg \tau \qquad (1.3)$$

в) Линейный закон:

$$Y=K_3\cdot\tau \qquad (1.4)$$

г) Параболический закон:

$$Y^2=K_4\cdot\tau \qquad (1.5)$$

д) Кубический закон:

$$Y^3 = K_5 \cdot \tau \qquad (1.6)$$

Где Y - прирост массы на единицу поверхности, или толщина оксидной пленки; τ - время окисления; A, B, K_1-K_5 - константы. Константы K_1-K_5 зависят от температуры, от давления и всегда от природы металла [135].

Логарифмический и обратнологарифмический законы характерны для процессов, протекающих при низких температурах [136]. Для объяснения логарифмических законов скорости был выдвинут ряд теорий, основу которых составляют разные механизмы, определяющие скорость реакции, например, перенос электронов или ионов под действием электрических полей в самой окисной пленке или в перпендикулярном ей направлении, хемосорбция, образование в пленках полостей.

При высоких температурах процесс окисления аппроксимируется параболической зависимостью [117]. Параболический закон высокотемпературного окисления означает, что скорость окисления лимитируется скоростью диффузии одного или обоих реагентов через растущую плотную пленку оксида [134].

Реакции окисления, протекающие в соответствии с кубическим законом, являются промежуточными между логарифмическими и параболическими.

Для многочисленных реакций окисления константы скорости окисления при постоянном парциальном давлении кислорода в окружающей среде зависят от температуры. Эта температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса [117; 137; 138]:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \qquad (1.7)$$

где E - энергия активации; R - газовая постоянная; T - абсолютная температура; K_0 – пред экспоненциальный множитель. Скорость окисления при прочих равных условиях будет также иметь экспоненциальную зависимость от температуры [136]. Рост тонких пленок чаще описывается

логарифмической и кубической зависимостями. С ростом их толщины кинетические законы меняются на параболические и линейные [137; 139].

1.3.3 Кинетика окисления титана.

Скорость окисления титана в кислороде в интервале температур 20-550°С аппроксимируется логарифмической зависимостью [140; 141], при 350-600°С параболической или приближенно кубической [142]. В интервале температур 650-950°С окисление титана аппроксимируется параболической зависимостью, за которой следует линейный рост. С увеличением температуры реакции параболический участок кинетической кривой сокращается [135; 143]. Последовательность кинетических законов, описывающих окисление титана в кислороде, представлена в таблице 1.1 [144].

Таблица 1.1. Кинетическиы законы, описывающие окисление титана в кислороде при различных температурах и времени окисления.

<table>
<tr><td rowspan="2">Окисление</td><td colspan="5">Температура опыта, °С</td></tr>
<tr><td>До 350</td><td>350-650</td><td>850-850</td><td>850-1000</td><td>Выше 1000</td></tr>
<tr><td>Кратковременное</td><td>Логарифми-ческий</td><td>Кубический</td><td>Параболический</td><td>Линейный</td><td>Параболический</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Длительное</td><td rowspan="2">Кубическое</td><td rowspan="2">Параболичес-кий</td><td rowspan="2">Линейный (окисный слой периодически растрескивается)</td><td>Линейный (рыхлая окалина)</td><td>Параболический</td></tr>
<tr><td colspan="2">Кинетика окисления сильно зависит от наличия примесей</td></tr>
</table>

Одним из наиболее важных вопросов роста пленки оксида титана является исследование встречной диффузии ионов титана и кислорода. Исследования с использованием меченых атомов, показывают, что при температурах ниже 900°С преобладает диффузия кислорода, а при более высоких температурах рост оксидного слоя происходит за счет диффузии

ионов титана [117]. Литературные данные по расчету коэффициентов диффузии кислорода и титана показывают, что для кислорода в интервале температур 800 - 1100°С эта величина имеет порядок 10^{-13} – 10^{-15} [135; 142], а для титана на 4 – 5 порядков больше [141; 145]. Сопоставление приведенных данных с кинетикой поглощения кислорода указывает на то, что подвижность анионов в плотном оксиде не может обеспечить наблюдаемую на скорость окисления, тогда, как подвижности катионов для этого вполне достаточно [146]. О преимущественном вкладе диффузии ионов титана говорит факт, что коэффициент диффузии ионов кислорода в монокристаллах рутила не зависит от парциального давления кислорода, т. е. от концентрации дефектов в решетке оксида [145]. Процесс формирования оксидных пленок на поверхности титана контролируется встречной диффузией титана на поверхность раздела оксид – газ и кислорода на поверхность раздела металл – оксид.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рост керамических пленок в процессе оксидирования металлических заготовок характеризуется последовательностью структурных превращений, приводящих к образованию тонких слоев плотной малопористой керамики с предельными физико-механическими характеристиками. При увеличении толщины пленки в объеме слоя появляется пористость. Кинетика роста пленок в большинстве случаев аппроксимируется параболической зависимостью, и контролируется встречной диффузией компонентов реакции. На стадии формирования тонких пленок, процесс роста контролируется диффузией на малые расстояния, при котором соблюдается оптимальное соотношение парциальных коэффициентов диффузии атомов металла и кислорода через слой оксида. Образование плотной малодефектной керамики показывает, что для малых расстояний задачи парциальной диффузии в целом решены. При увеличении толщины слоя расстояние парциальной диффузии компонентов изменяется, и в пленке образуются дефекты в виде повышенной пористости. Как и в случае компактирования порошков, попытка решить проблему

пористости увеличением температуры синтеза приводит к росту размеров зерен и, в конечном итоге, к росту количества дефектов структуры. Для изучения фазовых и структурных превращений, протекающих при формировании керамики, была поставлена задача исследовать процессы оксидирования и нитридизации, контролируемые диффузией на большие расстояния, определить влияние фактора различия парциальных коэффициентов диффузии металла и окислителя на изменение формы и размера конечного продукта от образования пористости до свободного объема как следствия различия парциальной диффузии, а так же исследовать влияние химического сродства каждого металла в сплаве к газу-окислителю на диффузионные механизмы, на формирование градиентных структур и плотной керамики.

II ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ.

2. Окислительное конструирование на основе взаимодействия с кислородом.

2.1 Оксидирование металлов в условиях диффузии на большие расстояния.

2.1.1. Кинетика оксидирования.

Рост оксидных слоев до толщины в несколько десятков микрон корректно описывается параболическим законом [117; 147–149]. Однако для слоев толщиной от сотни микрон до нескольких миллиметров, образующихся при окислении титановых заготовок толщиной более 1 мм установлено, что кинетика роста керамики аппроксимируется экспоненциальным законом [150; 151]. На рисунке 2.1 представлена кинетическая зависимость поглощения кислорода при температуре 875^0С титанового диска марки ВТ1-0 [150]. На кинетической кривой окисления таких образцов определяются два участка. Первый участок кинетической кривой аппроксимируется экспоненциальным законом. Причем участок, на котором прирост массы образца на некоторое время перехода ($\tau_п$) приостанавливается, соответствует асимптотической части экспоненты. На втором участке поглощение кислорода происходит в соответствии с линейным законом со скоростью $К_л$ и продолжается до превращения металла в оксид. Таким образом, кинетика окисления титана в тонких пленках, контролируемых диффузией на малые расстояния, описывается параболическим законом, а кинетика окисления объемных образцов титана за длительные промежутки времени аппроксимируется последовательностью кинетических зависимостей. Каждый из кинетических этапов характеризуется своими константой скорости k, величиной предэкспонента $Х_0$, значениями $\tau_п$ и $К_л$.

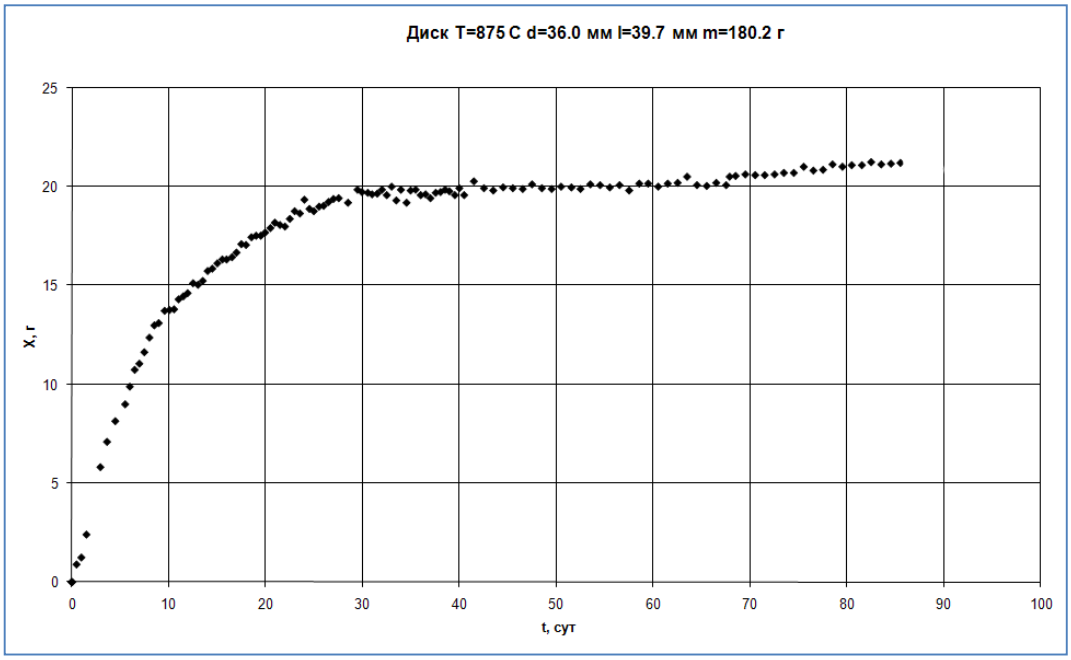


Рис. 2.1. Кинетика поглощения кислорода заготовкой из титана марки ВТ1-0 в процессе изотермического нагрева при 875 °С

Экспоненциальная функция имеет вид:

$$x = X_0 * \left[1 - e^{-k*\tau}\right] \quad (2.1)$$

где x – масса кислорода, поглощенного заготовкой τ – время, с параметрами X_0=0,31 г/см^2, k=0,111 сутки$^{-1}$.

В результате окисления титановых заготовок образуется диоксид титана в модификации рутил, синтез которого происходит как на границе раздела «оксид-воздух», который преимущественно протекает на линейной стадии, так и на границе раздела «металл-оксид» [150; 152; 153].

При оксидировании титанового диска диаметром 60 и толщиной 7 мм в течение 14 суток при 875^{0}С на воздухе (~70% экспоненты) на плоских поверхностях образовался прочно связанный с металлом слой рутила ~0,2 г/см^2. Слой оксида с одной стороны снимали и ставили на повторное оксидирование на 35 суток. На чистой поверхности заготовки образовался рутил в количестве 0,45 г/см^2, на другой поверхности обнаружили два морфологически отличающихся слоя: слой оксида после первого окисления и слой после повторного в количестве 0,25 г/см^2 (рис. 2.2).

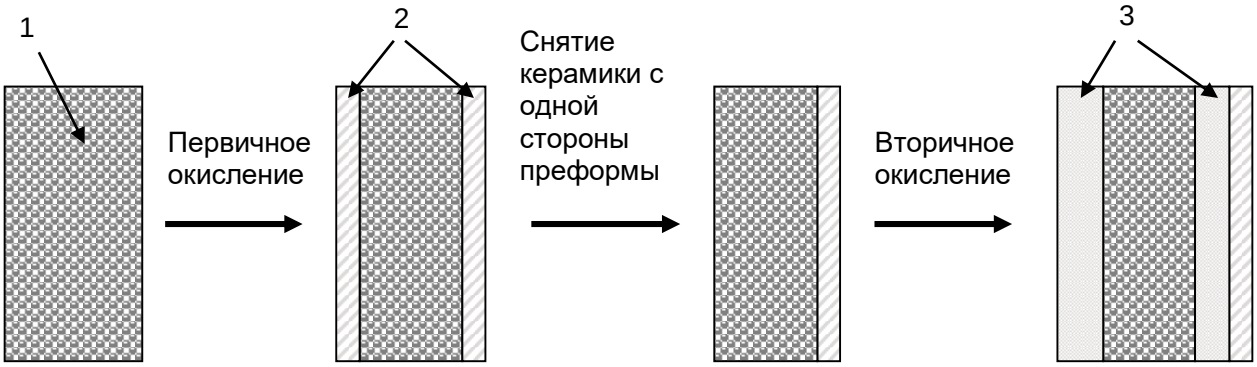


Рис. 2.2. Схема образования рутила на плоской поверхности образца при окислении титана: 1 – титановая заготовка, 2 – рутил, образовавшийся после первичного окисления, 3 – рутил, образовавшийся после вторичного окисления

Образование на поверхности металла слоя твердого раствора кислорода в титане (газонасыщенный слой) и тонкой пленки оксида контролируется диффузией ионов металла на малые расстояния. Этот процесс аппроксимируется параболическим законом. Когда толщина оксида достигает нескольких десятков микрон, начинается встречный диффузионный поток атомов кислорода на большое расстояние через слой керамики к границе раздела «твердый раствор – оксид», где оксидная пленка растет в направлении металла. Образование рутила является результирующей двух процессов: диффузии атомов титана через газонасыщенный слой в С-слой и далее через образовавшийся оксид к границе раздела «оксид-воздух» и диффузии кислорода через слой оксида в С-слой. Лимитирующим фактором является диффузия атомов титана через газонасыщенный слой в С-слой [154; 155].

В модели, предложенной академиком К.А. Солнцевым с сотрудниками, рассматривается окисление образцов металла различной геометрической формы [154–156]. Первый образец - бесконечная пластина толщиной h. Второй образец – бесконечный цилиндр с тем же диаметром h. Третий образец – шар с диаметром h. В модели для неплоских образцов авторы рассматривали диффузию через бесконечно малый элемент поверхности dS. В первом приближении для шара и цилиндра его приняли плоским. Диффузию атомов

металла из объема рассматривали как диффузию из элементов объема, расположенного под единицей площади dS, представленных на рисунке 2.3.

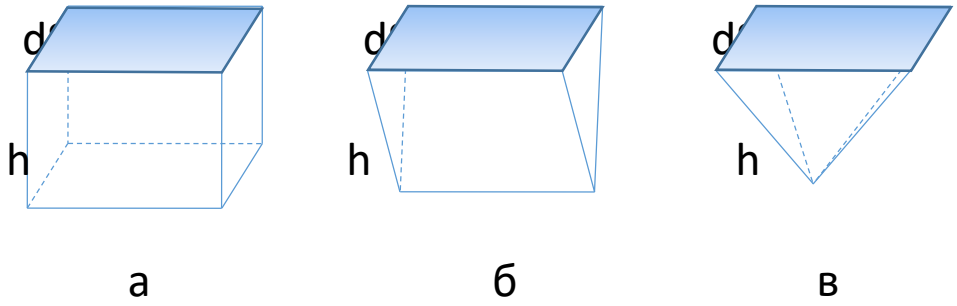


Рис.2.3. Элементы объема под площадкой dS для: а – бесконечной пластины; б – бесконечного цилиндра; в – шара.

Величина диффузионной проводимости для всех фрагментов одинакова, разница величин k будет определяться геометрическим параметром S/V.

Для первой фигуры (рис.а) – $V = dS * h \Rightarrow \frac{dS}{V} = h$, (2.2)

для второй фигуры (рис.б) – $V = \frac{1}{2} * dS * H \Rightarrow \frac{dS}{V} = 2H \approx 2h$, (2.3)

для третьей фигуры (рис.в) – $V = \frac{1}{3} dS * H \Rightarrow \frac{dS}{V} = 3H \approx 3h$, (2.4)

где H – высота фигуры, а поскольку элемент dS бесконечно мал, то можно принять, что $H \approx h$.

Таким образом, величина k минимальна для бесконечной пластины, больше – для бесконечного цилиндра, и самой большой для шара. В таблице 3 представлены экспериментальные данные по оксидированию диска, цилиндра и шара.

Таблица 2.1. Параметры окисленных заготовок.

Тип преформы	Температура окисления, °С	Высота (для диска), диаметр (для цилиндра и шара)	Диаметр (для диска), высота (для цилиндра)	k
диск	875	36	60	0,051
цилиндр	875	36	39,7	0,111
шар	875	36	—	0,256

Для дисков и цилиндров несовпадения объясняются наличием краевого эффекта и конечности размеров образцов. Для шара краевые эффекты отсутствуют.

Диффузия из объема металла в С-слой осуществляется атомами, не находящимися в узлах решетки. Эти атомы обладают высокой подвижностью [157], градиент их концентрации в объеме металла близок к нулю, вследствие чего в системе поддерживается состояние, близкое к равновесному термодинамическому, определяемое соотношением Френкеля [158]. Образующиеся при этом дефекты в виде вакансий ликвидируются вследствие диффузии, осуществляющейся, например, по эстафетному механизму [157]. Таким образом, реализуется квазистационарный режим диффузии, в результате которого граница металл-оксид поступательно перемещается от оксида к металлу. Скорости диффузии атомов междоузельных и находящихся в узлах кристаллической решетки сильно отличаются, что приводит к росту количества вакансий в узлах решетки, и, соответственно, снижению концентрации междоузельных атомов в объеме металла. Уменьшение скорости диффузии приводит к приостановке роста оксидного слоя во время которого кристаллическая решетка металла релаксирует, концентрация междоузельных атомов восстанавливается и процесс диффузии возобновляется. Авторы считают, что релаксация решетки происходит через образование дислокаций и пор.

В классических трудах по окислению металлов [117; 147–149] утверждается, что процесс окисления металла прерывается по достижению критической толщины слоя оксида. Экспериментально установлено, что, керамический слой на основе рутила толщиной до 6 мм не является препятствием для роста оксида на экспоненциальной стадии процесса. Основной причиной замедления роста керамики является полное прекращение диффузии атомов металла через слой твердого раствора в С-слой. В соответствии с моделью квазистационарной диффузии и первым законом Фика, на начальном этапе окисления на поверхности металла образуется

газонасыщенный слой, представляющий собой твердый раствор кислорода в металле, который на поверхности раздела с воздухом образует оксид, рост которого обусловлен диффузией атомов металла к границе раздела на короткие расстояния. Рост твердого раствора и пленки оксида титана в соответствии с теорией Вагнера аппроксимируется параболическим законом. При достижении толщины 40-60 мкм кинетический закон изменяется. В результате диффузии атомов металла с поверхности твердого раствора на границу оксид-воздух образуются дефекты, которые образуют еще один слой - С-слой [150; 152] в который через слой рутила начинается встречная диффузия кислорода. В С-слое образуется рутил, рост которого происходит в направлении металла. Наиболее подходящим соединением, содержащим вакансии по титану и по кислороду, является оксид титана состава TiO. Таким образом происходит рост оксида на внешней и внутренней поверхностях оксидного слоя. Скорость образования рутила лимитируется скоростью диффузии атомов титана в С-слой.

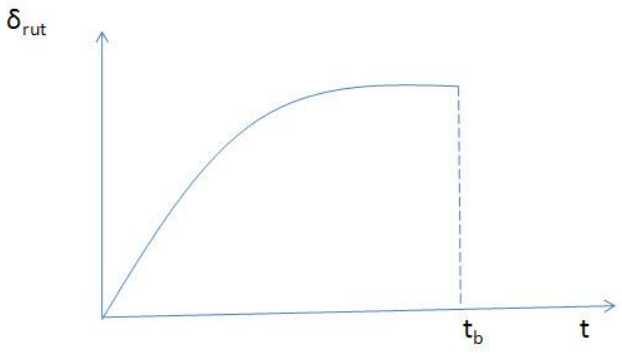


Рис. 2.4. Зависимость толщины образовавшегося рутила от времени на экспоненциальной стадии ОКТК.

С увеличением толщины слоя оксида (рис. 2.4), уменьшается его диффузионная проводимость. При этом, вблизи точки бифуркации значения диффузионной проводимости ОКТК-рутила и К-слоя сопоставимы в пределах одного порядка. Зависимость диффузионной проводимости рутила на большие расстояния приведена на рисунке 2.5. Таким образом, вблизи точки бифуркации сопротивление диффузии атомов титана через оксид на большие расстояния, становится сопоставимым с сопротивлением слоя твердого

раствора. Это приводит к накоплению атомов титана в С-слое, а затем к изменению скорости роста от минимальной до $К_л$.

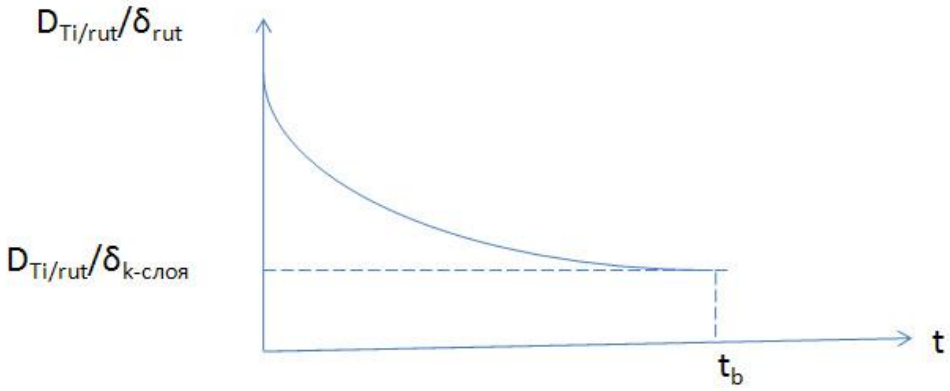


Рис. 1.5. Значение диффузной проводимости рутила на экспоненциальной стадии процесса.

Экспериментальные данные по кинетике поглощения кислорода воздуха титановыми заготовками марки ВТ1-0 в интервале температур 800-1000 ^{0}С были проанализированы с использованием модели квазистационарной диффузии, предложены аналитические соотношения, позволяющие рассчитывать коэффициенты диффузии титана и кислорода через слой рутила и получены температурные зависимости коэффициентов диффузии титана и кислорода в ОКТК-рутиле. Эти зависимости корректно описываются уравнением Аррениуса. Рассчитанные значения величин факторов диффузии D_0 и энергий активации U дают основание считать, что образование объемного рутила происходит в результате встречной диффузии атомов титана и кислорода на большие расстояния через образовавшийся слой оксида титана. К резкому изменению скорости образования керамики кроме изменения диффузионной проводимости может также привести и изменение количества подвижных атомов металла внутри металлической матрицы вследствие образования трехмерных дефектов (пор) в результате кооперации точечных и двухмерных дефектов. В этом случае может осуществиться процесс массопереноса с внутренних поверхностей пор, где располагаются атомы с повышенной энергией, на внешнюю поверхность металлической заготовки.

При этом движущей силой становится химический потенциал взаимодействия титана с кислородом на внешней поверхности металла.

Таблица.2.2. Значения параметров диффузионного процесса

$\rho_{рут}$, г/см3	3,5
S, см2	100
δ_k, см	$1*10^{-4}$
D_k, см2/сек	$1*10^{-10}$
ρ_{Ti}, г/см3	4,5
k, г/сек	$4,6*10^{-6}$

Оксидирование поверхности массивных образцов титана без учета влияния внутренних атомов описывается параболическим законом. Исключив диффузию атомов титана через К-слой, можно получить уравнение Вагнера.

$$n = 2.32 * S * \sqrt{\frac{3}{5.8} * D_p * \rho_p * \rho_{Ti}} * \sqrt{\frac{S * D_k}{\delta_k * k + S * D_k}} * \sqrt{t} \qquad (2.5)$$

Диффузия атомов титана через газонасыщенный слой определяет кинетику процесса на начальном этапе. При значительном увеличении времени реакции, кинетика процесса определяется диффузией атомов титана через образовавшийся толстый слой оксида.

2.1.2. Формирование керамики в процессе оксидирования титана.

При создании керамики на основе оксидов Ni, Fe, Cu, Ti особенный интерес представляет кинетика окисления толстостенных образцов на воздухе в интервале температур 750-1400 ºС. Для более глубокого понимания процессов, протекающих при образовании керамики на металлических заготовках, для каждого исследуемого металла были проведены эксперименты с образцами разной формы и толщины.

Керамику на основе диоксида титана синтезировали в интервале температур 750-1100 ºС на разработанной термогравиметрической установке. Выбор температурного интервала был обусловлен поиском оптимальной скорости роста и качества керамики. При температуре ниже 750 ºС скорость

роста оксида мала и за несколько десятков суток образуется плотный слой толщиной в доли миллиметра. При окислении свыше 900 ºС быстро образующийся керамический слой имеет пористую высокодефектную структуру. Исследование керамики проводили на массивных керамических дисках толщиной 0,1-10 мм. Время эксперимента составляло до 110 суток (2640 часов).

Исследования показали, что выше температуры 750 ºС процесс окисления идет достаточно быстро с формированием на поверхности массивных (объемных) образцов оксида титана плотной структуры. В самом металле на протяжении всего процесса окисления сохраняется слой твердого раствора кислорода в титане. При окислении массивных образцов титана в подходе ОК рост оксида происходит в двух направления в результате взаимной диффузии атомов металла на поверхность и атомов кислорода через слой рутила к поверхности металла (рис. 2.6). В результате образуется слой оксида титана в фазе рутил, имеющий слоистую поликристаллическую структуру.

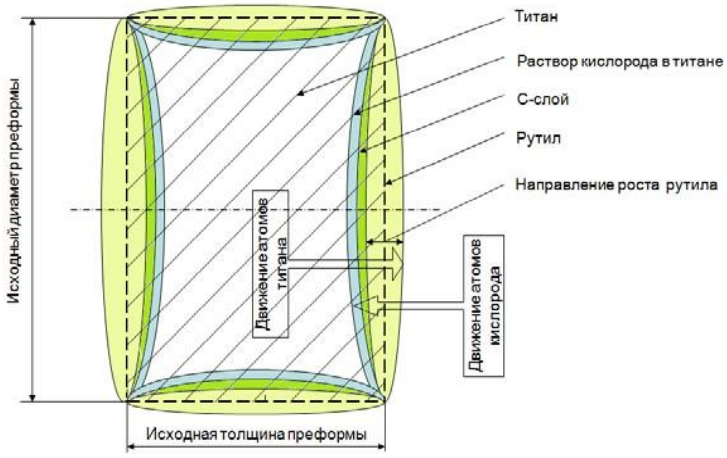


Рис. 2.6. Схема образования рутила на поверхностях титановой заготовки в виде диска [159]

Керамика, синтезированная при температуре ниже 875 °С плотная и однородная. Рутил, синтезированный оксидированием дисковых заготовок при температуре до 875°С, на плоской поверхности имеет форму двояковыпуклой линзы. С ростом температуры краевой эффект исчезает и металл окисляется равномерно.

Кинетика высокотемпературного окисления титана при температуре выше 750°С аппроксимируется экспоненциальной и линейной зависимостями. Смена механизма окисления происходит в точке бифуркации, положение которой определяется температурой процесса и геометрией образца [155]. Анализ первых участков кинетических кривых показал [150], что прирост массы поглощаемого заготовкой кислорода $m_к$ описывается экспоненциальным уравнением вида:

$$m_к = m_{0к} [\ 1-\exp(-kt)], \qquad (2.6)$$

где $m_{0к}$ - предэкспоненциальный множитель, t – время в сутках (с), k – константа скорости процесса ($с^{-1}$).

По достижении точки перехода (бифуркации) $t_б$ практически прекратившееся к этому моменту поглощение преформой кислорода возобновляется со скоростью $k_л$, определяемой соотношением:

$$k_л = dm_к/dt \qquad (2.7)$$

С этой скоростью процесс продолжается до полного превращения всего металла преформы в оксид. Таким образом анализ кинетических кривых (рис.2.7) окисления титановых образцов в диапазоне температур 700-1150 °С подтвердил двухстадийный механизм окисления, в котором первая стадия описывается экспоненциальным выражением реакции первого порядка (2.6).

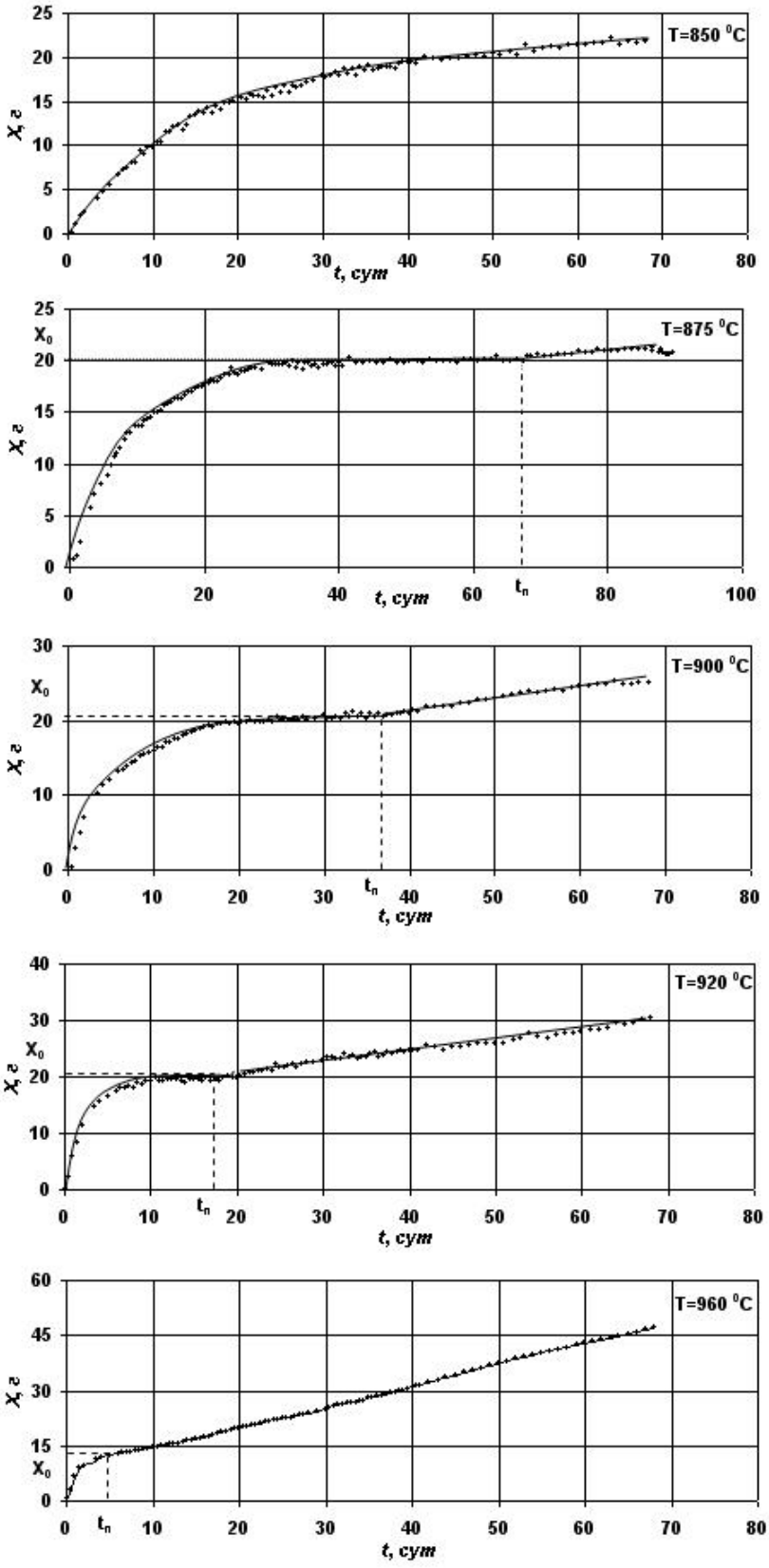


Рис. 2.7. Кинетика поглощения кислорода воздуха титановыми дискообразными преформами диаметром 36 и толщиной 40 мм при разных температурах.

Вторая стадия аппроксимируется линейным законом, что соответствует реакции нулевого порядка (2.7).

Количество кислорода, поглощенного на экспоненциальном участке кривой до смены механизма окисления на линейный, соответствует предэкспоненциальному множителю X_0 с коэффициентом корреляции 0,99 для всего температурного интервала, форм и размеров образцов. На рисунках 2.7 и 2.8 представлены изотермы окисления [150; 152] при температурах 750, 850, 875, 900, 920 и 960 ºС.

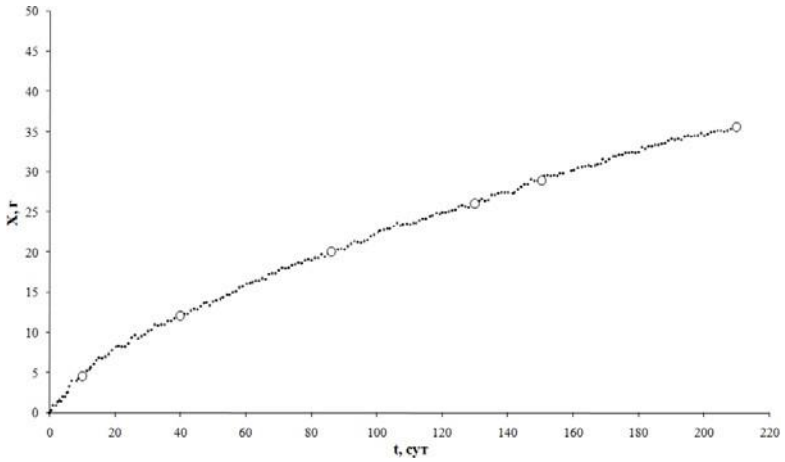


Рис.2.8. Кинетика оксидирования титановых дискообразных преформ, диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 750 °С

Кинетика высокотемпературного окисления титана при температуре 750 °С аппроксимируется экспоненциальной зависимостью:

$$X = -49.35 \cdot \exp(-t/188.79) + 51.54 \qquad (2.8)$$

Даже после 210 суток окисления при 750ºС достигнуть линейного участка кинетической кривой не удалось.

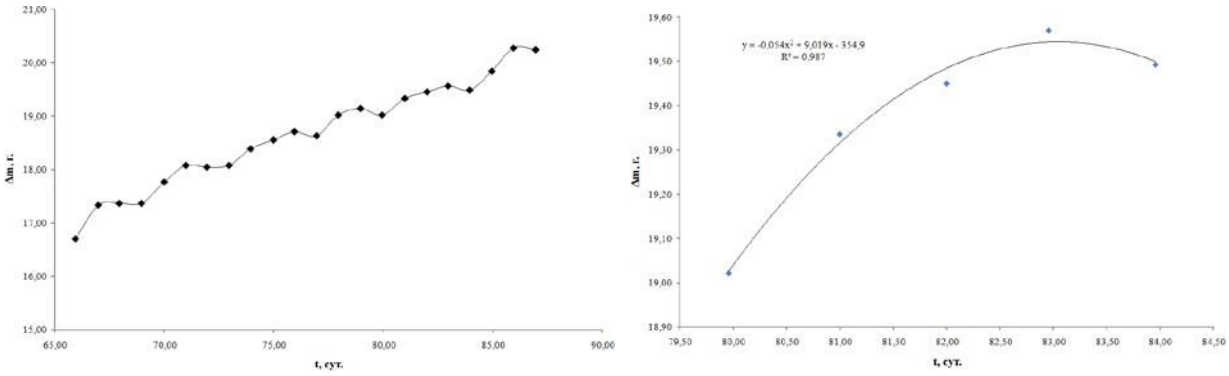


Рис. 2.9. Участок экспоненциальной кинетической кривой и повторяющийся фрагмент графика окисления титановых дискообразных

преформ диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 750 °С.

На рисунке 2.9 приведена кривая окисления титана на экспоненциальном участке. Установлено, что процесс образования керамики представляет собой совокупность повторяющихся процессов прироста массы с последующим его прекращением. С высокой долей корреляции (R^2=0.987) кинетика единичного акта процесса описывается параболической зависимостью (рис.13):

$$X = -0{,}054t^2 + 9{,}019t - 354{,}9 \qquad (2.9)$$

Зависимость на рисунке 2.10 отображает кинетику процесса образования рутила при окислении титана при 875 °С.

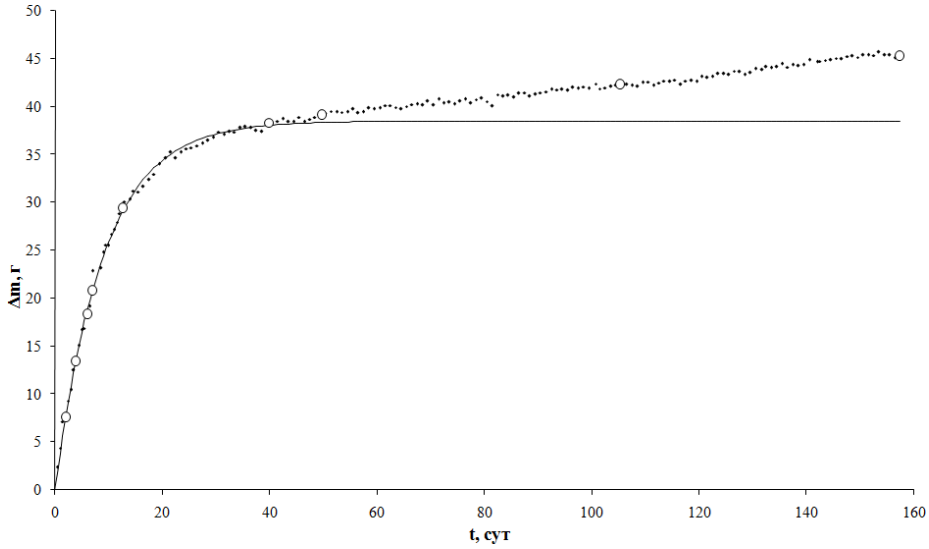


Рис. 2.10. Кинетика оксидирования титановых дискообразных преформ, диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, на воздухе при температуре 875 °С.

Кинетическая кривая окисления образца при 875°С аппроксимируется экспоненциальным и линейным участками.

Экспоненциальная зависимость:

$$X = 38.5 \cdot (1 - e^{-0.112 \cdot t}), \qquad (2.10)$$

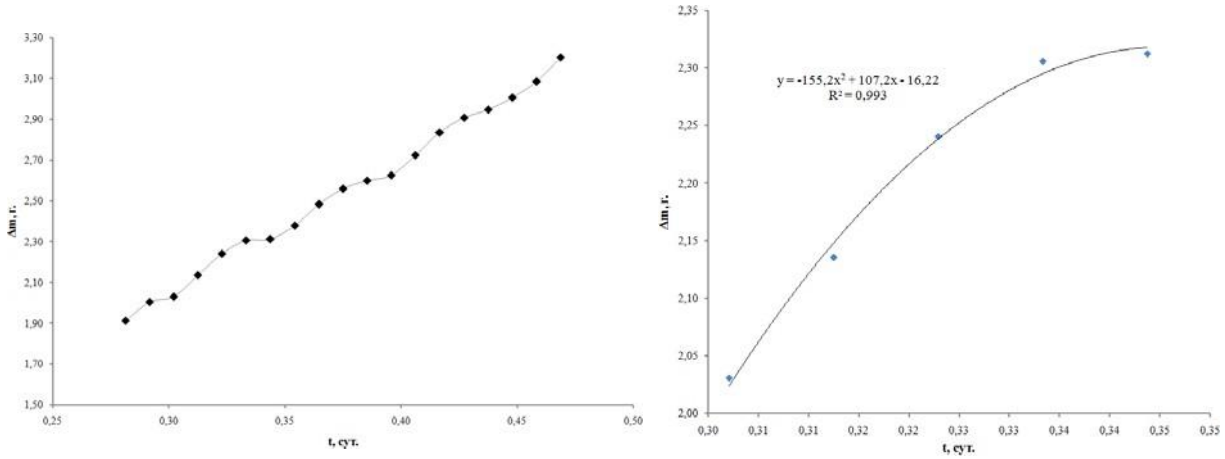


Рис. 2.11. Экспоненциальный участок кинетической кривой и повторяющийся фрагмент графика окисления титановых дискообразных преформ диаметром 60 мм и толщиной 30 мм, 875 °С.

Так же, как и для температуры 750°С, на экспоненциальном участке кинетической кривой окисления при 875°С установлена повторяемость элементарных циклов прироста оксида (рис. 2.11). Кинетика такого элементарного цикла с высокой долей корреляции (R^2=0.993) описывается параболической закономерностью:

$$X = -155.22t^2 + 107.29t - 16.22 \quad (2.11)$$

На 38-40 сутки происходит смена экспоненциального закона на линейный, описываемый формулой:

$$X = 0.059 \cdot t + 36.14 \quad (2.12)$$

В итоге экспоненциальная зависимость представляет собой кривую, складывающуюся из элементарных актов привеса-замедления-выдержки, аппроксимирующихся параболическим законом.

Кривая окисления при температуре 750º описывается только экспоненциальной зависимостью, тогда как для более высоких температур это экспоненциально-линейная зависимость, с выраженной точкой перехода от экспоненциального закона к линейному (точка бифуркации) [155]. С ростом температуры количество металла, вступающего в реакцию на экспоненциальном участке, уменьшается и точка бифуркации смещается влево. Так, при температуре 750°С участок линейного роста кривой окисления не определяется, точка перехода не выражена, а при температуре 960 °С

экспоненциальный участок имеет минимальную продолжительность и сразу сменяется на линейный. Для 875 °С линейная зависимость начинается после 67 суток нагрева. Исследование процесса окисления при 900°С показало, что точка перехода, достигается после 37 суток, при 920 °С – 17 суток и т.д. Другими словами через некоторое время, названное авторами работы [150] временем перехода $t_п$, экспоненциальный рост сменяется линейным, который описывается соотношением:

$$К_л = dm/dt = const \quad (2.13)$$

Смена закона окисления не сопровождается изменением морфологии керамического слоя, не сопровождается появлением трещин, нарушений целостности, как на поверхности, так и в объеме слоя.

Таким образом, кинетика поглощения кислорода титаном в процессе ОКТК может быть описана четырьмя параметрами: коэффициентом X_0, константой скорости экспоненциального участка k, скоростью на линейном участке $К_л$ и временем перехода $t_п$ [156]. На рисунке 2.12 представлена зависимость величины X_0 от температуры. Видно, что зависимость от температуры количества прореагировавшего металла, отнесенного к единице площади, не линейна. При низких температурах величина X_0 наиболее высокая, а в диапазоне температур 875-920 °С, она становится постоянной при одновременном уменьшении времени достижения точки перехода. При увеличении температуры реакции величина X_0 уменьшается без изменения времени достижения точки бифуркации.

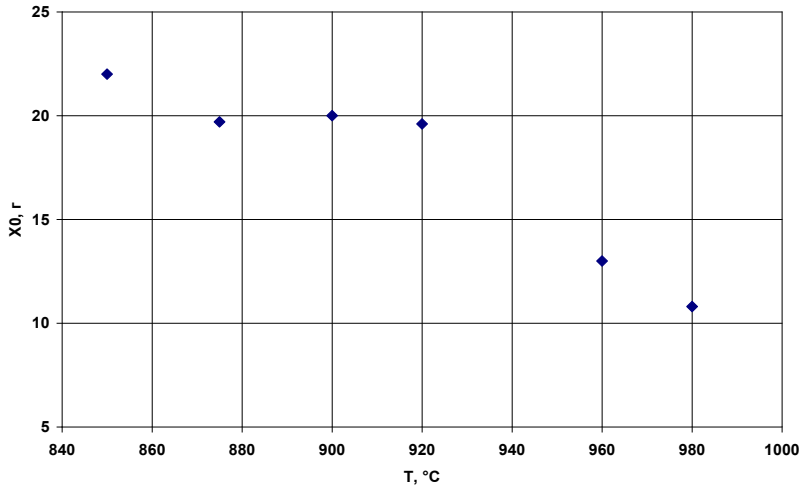


Рис.2.12. Зависимость предэкспоненциального множителя от температуры.

Приведенные данные хорошо согласуются с фазовой диаграммой титан-кислород, отражая вклад промежуточных оксидных фаз в кинетику окисления. При температуре ниже 882 °С титан существует в α-модификации с ГЦК решеткой. При поглощении кислорода происходит образование оксидных фаз состава Ti_3O_2 и α-TiO. Выше температуры 882 °С титан существует в виде β-модификации с кубической решеткой, но кислород обладает способностью стабилизировать α -Ti и процесс идет через Ti_3O_2 и α-TiO. При температуре выше 940°С образуется β-TiO, и выше этой температуры наблюдается падение величины X_0. На рисунке 2.13 приведена кинетика окисления образцов при 920 °С и 960 °С. На экспоненциальном участке кривой поглощение кислорода образцом при более низкой температуре меньше, чем при высокой, но при переходе к линейному участку происходит инверсия и кинетическая кривая линейного участка высокотемпературного проходит ниже окисляемого при 920 °С. В то же время кинетическая кривая окисления при 940 °С вообще не показала линейного роста и после точки перехода окисление образца аппроксимируется параболическим законом.

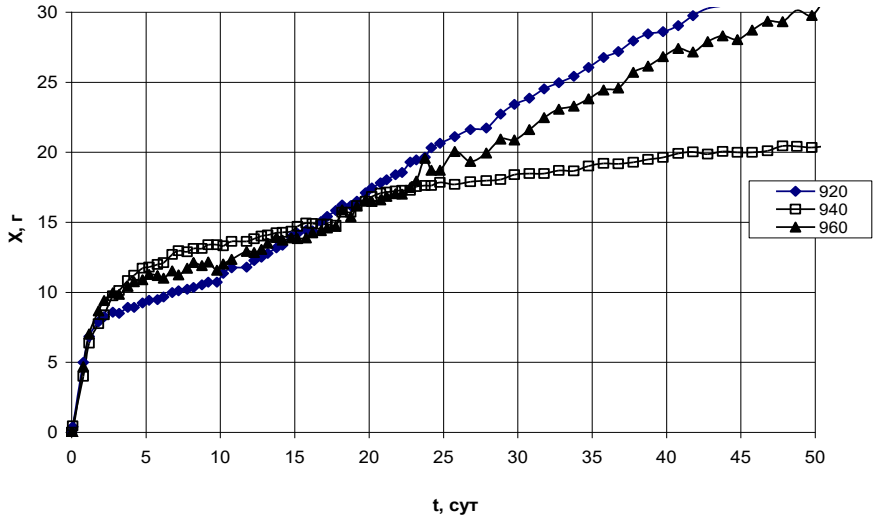


Рис.2.13. Кинетические зависимости поглощения кислорода дискообразными преформами толщиной 7 мм. диаметром 60 мм. при 920, 940, 960 °С.

Величины констант скорости реакции на экспоненциальном и линейном участках линеаризуются в аррениусовских координатах. Построение зависимости обратного времени перехода в аррениусовских координатах также приводит к линейной зависимости. Следовательно, все три этапа имеют активационную природу. Соответственно энергии активации равны 255, 289, 317 кдж/моль. Увеличение значений показывает, что при окончании одного механизма начинается следующий с более высоким энергетическим барьером.

Другим важным фактором, влияющим на форму кинетических кривых, оказались масса и геометрия окисляемого образца. В работах [119; 120] авторы пытались рассматривать окисление образцов титана различной геометрии. Экспериментально установлено, что количество оксида, образующегося в одинаковых условиях (температура, время окисления) для образцов разной геометрической формы и размера различно. Так, при одновременном окислении титановых дисков диаметром 60 мм и толщиной (h) 7 мм, 12 мм и 24 мм в течение 30 суток при одинаковой температуре на плоской поверхности разных дисков образовывалось разное количество рутила (рис. 2.14, 2.15).

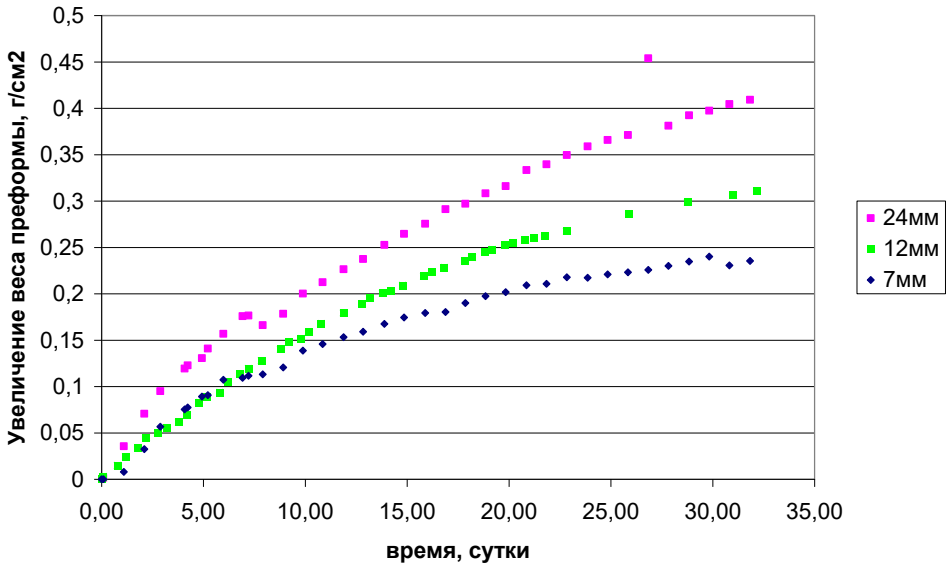


Рис. 2.14. Кривые прироста массы, отнесенной к единице поверхности, титановых преформ, оксидируемых при 875 ˚С.

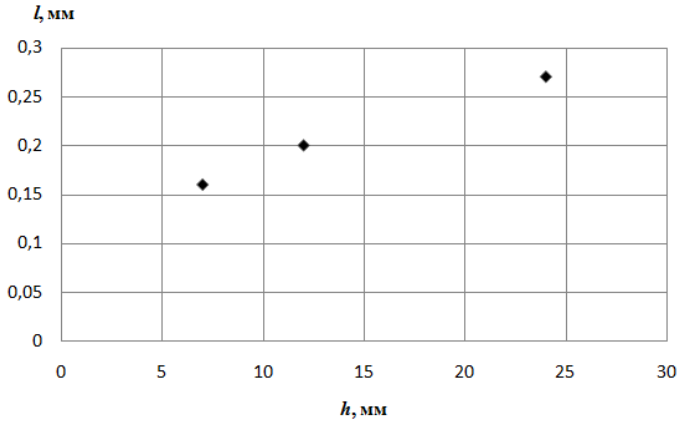


Рис. 2.15. Зависимость толщины образующегося керамического слоя от толщины исходной титановой заготовки.

Установлено, что толщина слоя оксида определяется толщиной исходного металлического диска [150].

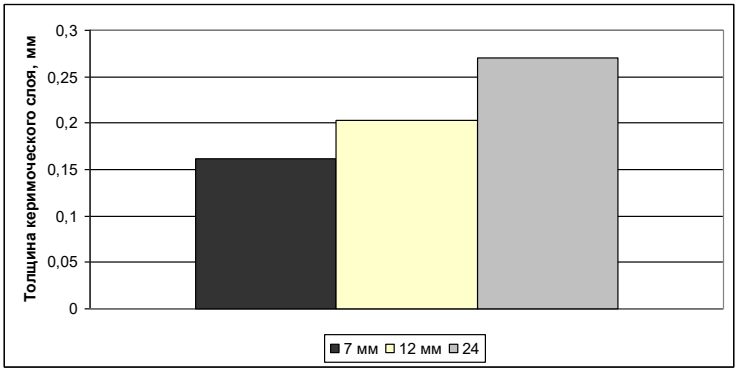


Рис.2.16. Зависимость толщины керамического слоя от размера исходной титановой заготовки
диаметром 60 мм. Время окисления 30 суток.

Экспериментальный факт зависимости толщины оксида от толщины металлической формы не согласуется с существующими представлениями о механизме окисления металлов [160–162]. Для объяснения расхождения были проведены длительные эксперименты по окислению массивных образцов титана и построены кинетические кривые окисления титановых дисков разной толщины (рис. 2.16). Увеличение количества металла на единицу площади заготовки указывает на связь толщины образовавшегося слоя керамики с объемом исходного образца. В то же время, соответствии с теорией Вагнера, определяющим фактором является толщина слоя образовавшегося оксида. Для цилиндрической фигуры эта толщина пропорциональна отношению объема к площади (рис. 2.17)

$$V/S=h/(1+h/d), \text{ при } h \to \infty \; V/S \to d/4 \qquad (2.14)$$

Экспериментально установлено, что скорость роста керамики на торцевой и боковой поверхностях отличается металлов [163]. Привес рутила на каждой из сторон, отнесенный к единице площади на торцевой поверхности, всегда выше чем на боковой. При этом в начале экспоненциального участка на обеих поверхностях образуется одинаковое количество оксида, затем скорость роста керамики на плоской поверхности сохраняется, а на боковой сильно замедляется. Опредено изменение соотношения удельного привеса оксида, образовавшегося на торцевой поверхности, к общему удельному привесу от времени экспозиции. Зависимость корректно описывается линейным законом. Из уравнения видно, что в начальный момент времени доля окисленного на торцевой поверхности заготовки соответствует 74%, что для диска диаметром 60 мм и толщиной 10 мм, соответствует отношению площади торцевой поверхности к общей площади заготовки [163]. Чем меньше значение приведенной массы, тем большая часть металла окисляется на экспоненциальной стадии, приближаясь

к 100% при окислении фольги. Наоборот, при высоких значениях удельной массы количество прореагировавшего металла уменьшается и выходит к предельным значениям для дисков ~ 20 %, а для шаров около 10%.

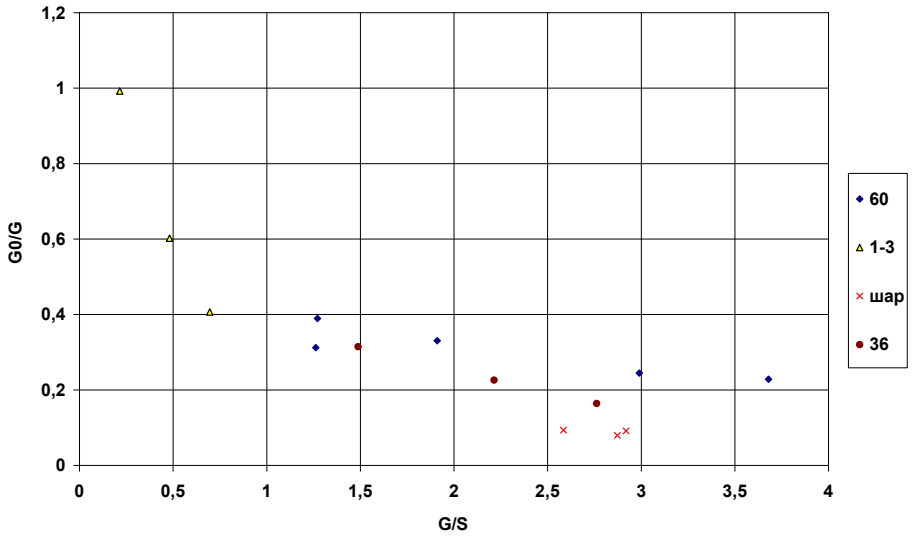


Рис.2.17. Зависимость доли металла, окисляемого на экспоненциальном участке, от удельного веса.

Меньшее по сравнению с остальными геометрическими формами заготовок количество керамики, образовавшейся на титановых шарах, определяется отношением объема металла и поверхности. Аналогичный эффект был отмечен для круглых поверхностей цилиндрических образцов, когда на боковой и торцевых поверхностях образуется разное количество оксида [163].

Для определения величины объемного эффекта оксидировали заготовки цилиндрической формы с внутренней полостью и сплошные с большим значением удельной массы. По разнице привеса и объема: $dG_0=G_{02}-G_{01}$, $dV=V_2-V_1$ вычисляли отношение количества прореагировавшего металла $G_{0щ}=dG_0/dV=0.57$ г/см^2 к объему исходной заготовки. Умножая эту величину на объем окисленного металла и вычитая полученную величину из общего количества прореагировавшего металла, определяли количество металла, прореагировавшего на поверхности. Аналогичным образом определяли количество металла, прореагировавшего на поверхности и из объема для образца сравнения. Установлено, что 44% металла, вступившего в реакцию с

кислородом, относится к поверхности, а остальное количество продиффундировало из объема.

Факт зависимости толщины оксида от массы окисляемого металла подтверждается в ходе изучения оксидирования титановых волокон и лент. Из РЭМ-изображений (рис. 2.18) видно, что двумерные и одномерные образцы титана (в виде проволоки/волокна) в процессе оксидирования до рутила (875 °С, 48 ч.) образуют на поверхности кристаллы разного размера. Кристаллы рутила, образовавшиеся при оксидировании волокон в несколько раз меньше кристаллов на поверхности образцов рутила, образовавшихся при окислении двухмерных образцов титана - фольги. Этот факт подтверждает влияние объема оксидируемого металла на количество образовавшегося оксида [164].

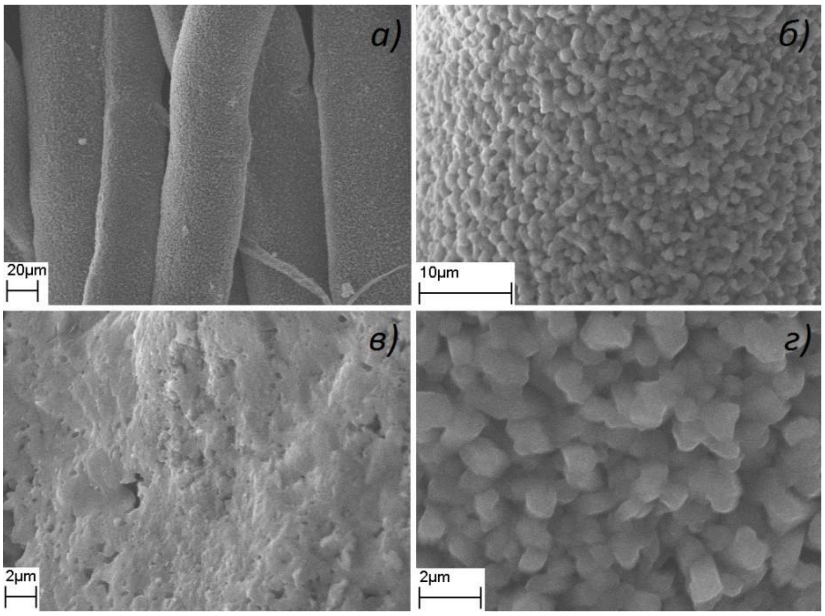


Рис. 2.18. РЭМ-изображения свободной поверхности и поверхности поперечного скола волокон рутила: а – поверхность (х500); б – поверхность (х3000); в – поперечный скол (х5000); г – поверхность (х10000).

На поверхности поперечного скола волокна (рис. 2.18*в*) видны слои в виде колец. В центре волокна обнаруживается большое количество мелких пор. Факт, что внешний слой керамики плотный, а поры сосредоточены в центральной области указывает на преобладание диффузии металла на большое расстояние, когда вследствие недостаточного количества кислорода

в объеме рост оксида происходит преимущественно на границе с атмосферой [164].

Для оценки степени влияния толщины керамики на скорость диффузии кислорода на границу раздела металл-рутил и титана на границу раздела рутил-кислород воздуха проводили повторное оксидирование заготовок, покрытых слоем оксида титана. Повторное окисление проводили на шарах: после 9 суток окисления на завершающем этапе экспоненциальной части процесса и после 48 суток за точкой перехода с экспоненциального на линейный закон. На рисунке 2.19 представлены кинетические кривые первого и повторного окисления. Повторное окисление начинается от точки окончания первого. Из анализа кинетических кривых можно сделать вывод, что кинетика повторного окисления заготовок, покрытых слоем керамики, не отличается от их первого окисления.

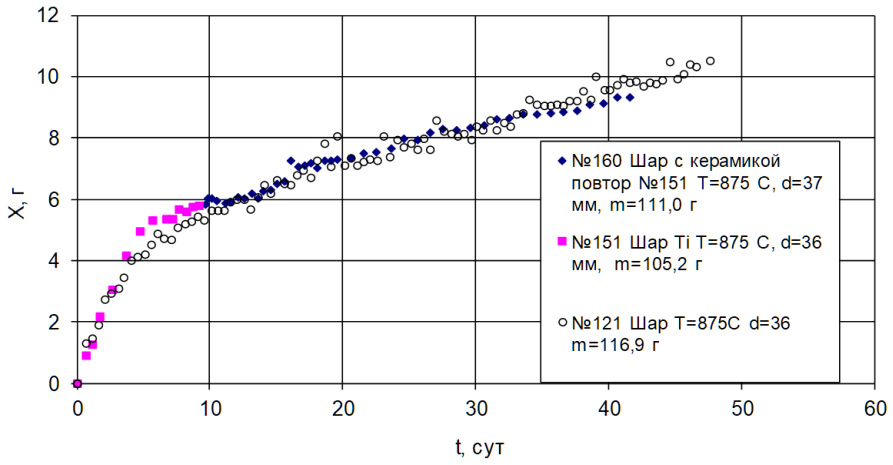


Рис.2.19. Кинетические кривые, показывающие влияние охлаждения образца на протекание процессов ОК.

Кинетика повторного окисления заготовок с удаленным оксидным слоем аппроксимируется экспоненциально-линейным законом, однако, количество кислорода, поглощенного за одинаковое время при повторном окислении, значительно меньше (рис.2.20).

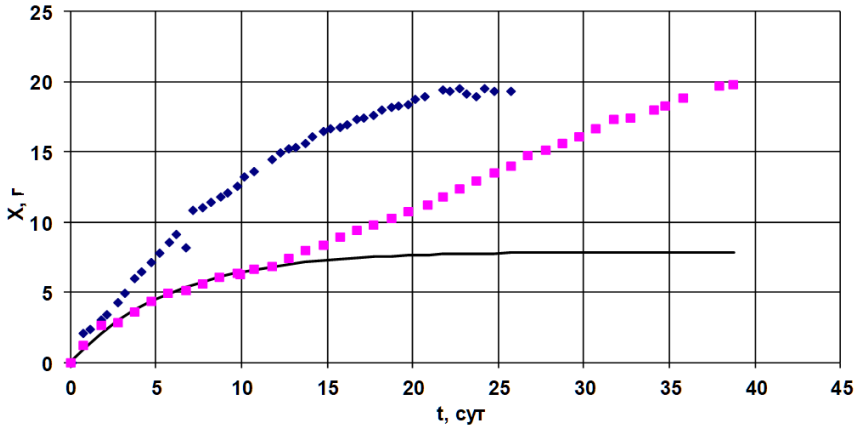


Рис.2.20. Кинетика образца, выдержанного 23 суток и его повторного окисления

В соответствии с моделью, предложенной академиком Солнцевым с сотрудниками, на экспоненциальной части процесса ОКТК в реакцию вступают высокоподвижные атомы титана, не находящиеся в узлах решетки. Количество образовавшегося оксида определяется величиной G_0, при первом окислении расходуется g этих атомов, значит на повторном экспоненциальном участке прореагирует G_0-g и это количество равно G_0 для повторного окисления. При двухэтапном окислении кинетика для двух этапов экспозиции по 12 суток аппроксимировалась экспоненциальным законом, и в реакцию на обеих стадиях вступало практически одинаковое количество металла. Для образца с временем экспозиции 23 суток количество металла, прореагировавшего на экспоненциальном участке, в два раза больше количества металла, прореагировавшего на экспоненциальном участке повторного процесса. После окисления в течение 40 суток, при повторном окислении, процесс поглощения кислорода не аппроксимируется экспоненциальной зависимостью. Вместо нее поглощение кислорода аппроксимировалось зависимостью, близкой к параболической, которая переходит в участок, где поглощение кислорода прекращается и только после этого начинается линейный рост. Оксидирование начинается с образования пленки оксида, кинетика роста которой описывается параболическим законом. По мере роста толщины оксида, механизм образования слоя меняется с диффузии на малое расстояние на взаимную диффузию на большие

расстояния, и экспоненциальный характер зависимости окисления указывает на включение в процесс оксидирования металла из объема. Экспериментально установленные факты длительного (1000 часов и более) окисления массивных образцов титана подтверждаю связь количества образовавшегося оксида титана с объемом металлической заготовки, с увеличением которого в одинаковых условиях окисления растет и толщина образующегося оксида.

2.1.3. Влияние состава и способа изготовления металла на процесс окисления, микроструктуру и свойства формирующейся оксидной керамики определяли в серии экспериментов по окислению титана разных марок: ВТ1-0, ВТ1-00, монокристаллического (по Чохральскому), иодидного титана и ВТ1-00, полученного электродуговой переплавкой. Цилиндры диаметром 15 мм и высотой 30 мм окисляли в термогравиметрической установке при температуре 875 ºС в течение 55 суток. Установлено, что для всех образцов кинетические кривые окисления аппроксимируются последовательностью экспоненциальной и линейной зависимостей. Для кинетической кривой окисления монокристаллического титана установлена экспоненциальная зависимость без перехода в линейный участок (рис. 2.21).

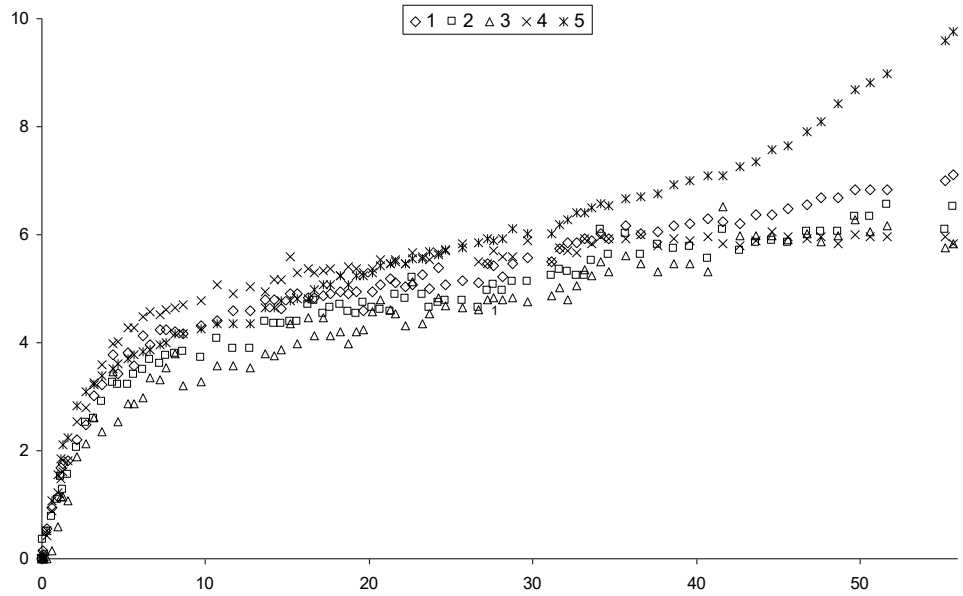


Рис. 2.21. Кинетика окисления разных образцов титана: 1 – иодидный, 2 – ВТ1-0, 3 – ВТ 1-00, 4 – монокристалл, 5 – литой.

Для монокристаллического титана при достижении точки перехода кинетический закон изменяется не на линейную, а на параболическую зависимость [165]. Количество металла, реагирующего на экспоненциальном участке кинетической кривой и определяемое предэкспоненциальным множителем тем больше, чем выше чистота титана: максимальные значения наблюдали у монокристалла и иодидного. Величины предэкспоненты ВТ1-0 и ВТ1-00 практически не отличаются, величина X_o для более чистого литого титана выше, чем для стандартных сплавов, но ниже соответствующих величин титана иодидного и монокристаллического. Данный факт можно объяснить концентрацией на границе металл-оксид примесей, содержащихся в металле и препятствующих окислению. Расчитанные значения констант одинаковы для всех марок титана за исключением переплавленного, для которого значения констант аномально высокие. Так же для всех марок титана совпадают точки бифуркации. Исключение вновь составляет переплавленный титан, для которого точка перехода достигается раньше. Окисление на линейном участке идет практически с равной скорость для всех марок титана, за исключением литого титана для которого скорость линейного роста выше.

Для всех образцов образовавшийся оксид представлен кристаллографической фазой рутила. На поперечных сколах керамика, синтезированная из разных образцов титана, имеет разную пористость.

Значения в плотности керамики представлены в таблице 5

Таблица 2.3. Значения плотности и расчетные значения содержание пористости ОТКТ-рутила различного происхождения

Исходный материал	Плотность (ρ), г/см^3	Объем пор* ($V_{пор}$), г/см^3	$V_{пор}$ / $V_{теор}$, %
Иодидный	3,760	0,029	0,12
ВТ1-00	3,774	0,028	0,12
Литой	3,804	0,026	0,11
ВТ1-0	3,844	0,023	0,10
Монокристалл	3,906	0,019	0,08

*- объем пор рассчитан исходя из теоретической плотности рутила 4,225 г/см^3.

Установлено, что в исследованном интервале температур формирование рутила происходит одинаково в обоих направлениях, относительно первоначальной границы титан/кислород. Таким образом, можно утверждать, что способ изготовления исходного металла не влияет на микроструктуру образовавшегося компактного рутила. Структура и примеси оказывают влияние на кинетику окисления титана, в ряде случаев происходит изменение механизма (как у монокристаллического титана) [165].

2.1.4 Влияние условий синтеза на структуру керамики на основе рутила.

Температурный интервал 750 ºС - 875 ºС оказался оптимальным для синтеза керамических изделий оксидированием титана марки ВТ1-0 (ВТ1-00) на воздухе. Синтезированы серии образцов со временем выдержки 10, 40, 86, 130 и 210 суток для 750 ºС и 2, 4, 6, 7, 13, 40, 50, 105, 158 суток для 875 ºС. В керамике условно выделяли три области: центральную (*С*); область, граничащую с металлом (*М*) и область, граничащая с воздухом (*А*) для которых по РЭМ-изображениям провели оценку пористости [166].

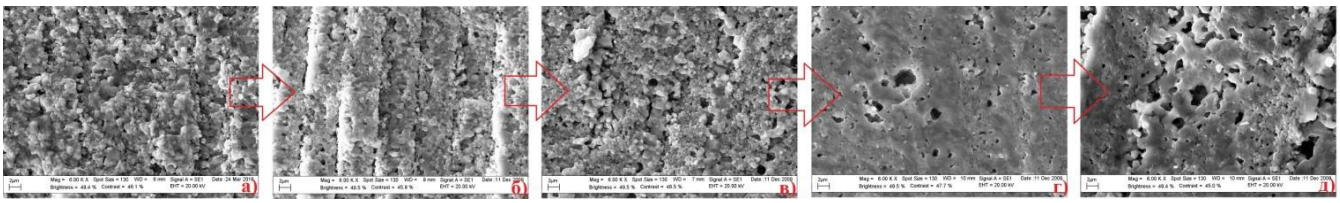


Рис. 2.22. Изменение микроструктуры центральной области (С) керамики: а) 40 сут., б) 86 сут., в) 130 сут., г) 150 сут., д) 210 сут.

На рисунке 2.22 представлены микрофотографии центральной части керамики, синтезированной при 750ºС. При 750 °С (рис. 2.23) увеличение толщины оксида на поверхности заготовки идёт равномерно. Керамика имеет пористую слоистую структуру. К 130 суткам наблюдали увеличение пористости в межслойном пространстве (рис. 2.22*в*). В керамике, соответствующей 150 и 210 суткам синтеза, наблюдается укрупнение слоёв за счёт их объединения, а также объединение мелких пор в более крупные.

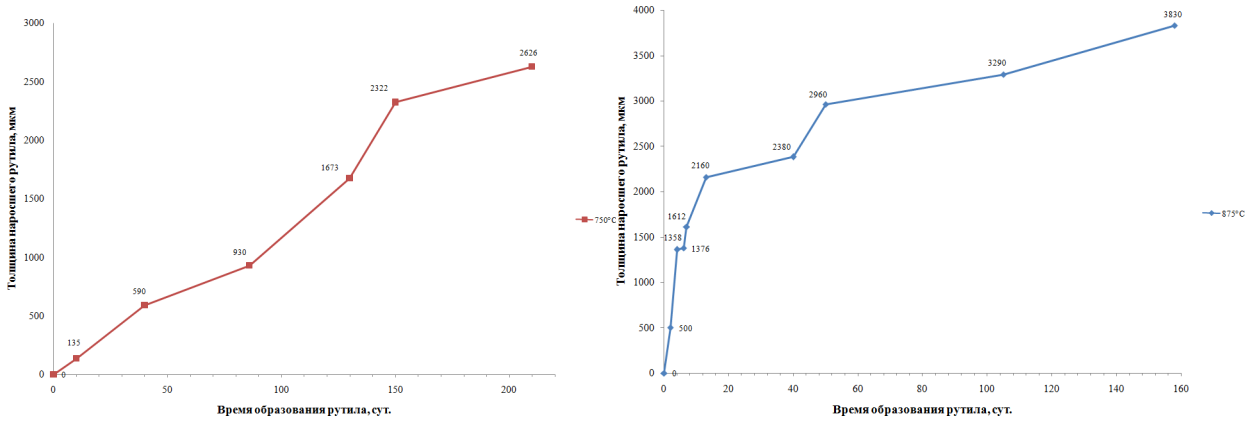


Рис.2.23. Зависимость изменения толщины рутила на титане от времени синтеза при 750 °С и 875 °С.

При оксидировании титановых заготовок марки ВТ1-00 на воздухе при 875 ºС увеличение толщины оксида в разные интервалы времени происходит с разной скоростью.

На экспоненциальном участке кинетической кривой до 38-40 суток увеличение толщины керамики идёт в двух направлениях: в области контакта с воздухом и в области контакта металл/оксид [159]. В этом временном интервале пористость керамики по всей толщине увеличивается. При достижении точки бифуркации с изменением экспоненциального кинетического закона на линейную зависимость, образование оксида смещается на границу металл/оксид и наблюдается уменьшение пористости.

Морфология поверхности поперечного скола керамики, 875 °С, так же представлена слоистыми структурами. На экспоненциальном участке кинетической кривой происходит образование слоистой керамики с толщиной слоев ~ 2.5 мкм. В ходе синтеза происходит объединение слоев так, что толщина более крупных слоев кратна 2.5 мкм. Процесс объединения слоев от ~ 2.5 мкм в более крупные обусловлен диффузией атомов титана на большие расстояния через оксид титана [166].

Керамика, синтезированная как при 750 ºС, так и при 875 ºС, имеет слоистую структуру, с размерами толщин слоев кратными толщине самого тонкого слоя. Минимальная толщина слоя находится в интервале 2-2.5 мкм. Эти слои образуются преимущественно в области на границе с атмосферой и

характерны для керамики с длительным временем синтеза, соответствующим конечному участку экспоненциальной кривой. На начальном этапе окисления минимальные толщины оксидных слоев составляла 4.5-5 мкм, что соответствует единичному циклу образования одного слоя для данной температуры. В начале экспоненциального участка кинетической кривой при 750 и 875 °С образуется керамика со слоями толщиной ~4.5мкм и ~2.5мкм соответственно, разделенными участками с высокой пористостью. Рост слоев оксида происходит в обе стороны: в сторону границы с металлом и границы атмосферой. На этапе окисления, характеризуемом линейной зависимостью, в области «*M*» формируются слои толщиной до 15 мкм, тогда как в области «*A*» образуются слои с минимальной толщиной 2.5-5 мкм. Такая структура является следствием преобладания парциальной диффузии кислорода в область металл/оксид над диффузией металла на поверхность, что приводит к образованию слоев с большей толщиной и меньшей пористостью [166]. В литературе [159] для компактного рутила описано наличие текстуры роста во внешнем и внутренних слоях оксида. Наличие текстуры на поверхности связывали с преимущественной диффузией ионов титана через слой образовавшегося оксида, а наличие текстуры во внутреннем слое объясняли доставкой кислорода по каналам оксидной керамики.

Влияние времени и температуры на оксидирование двухмерных объектов изучали на титановой ленте марки ВТ1-0 толщиной 300 мкм [167]. По мере расходования металла, диффузия титана через слой оксида уменьшается, процесс образования кристаллов на внешней поверхности оксида прекращается и со временем наблюдается их деструкция. На внутренней поверхности рутила, в месте его контакта с металлическим остатком, для образцов, синтезированных в интервале 2-48 часов и в центральной части образца с временем окисления 144 часов, фиксируются мелкие кристаллы. С 2 часов до 12 часов наблюдали укрупнение кристаллов. После 144 часов металлического остатка нет, размер кристаллов до 1-2 мкм. Толщина

оксидного слоя, образовавшегося за 2 и 3.5 часа с каждой стороны фольги, составляет 34 и 60 мкм соответственно [167].

К 36-48 часам поверхность поперечного скола представлена 3-4 слоями толщиной 70-80 мкм (рис. 2.24).

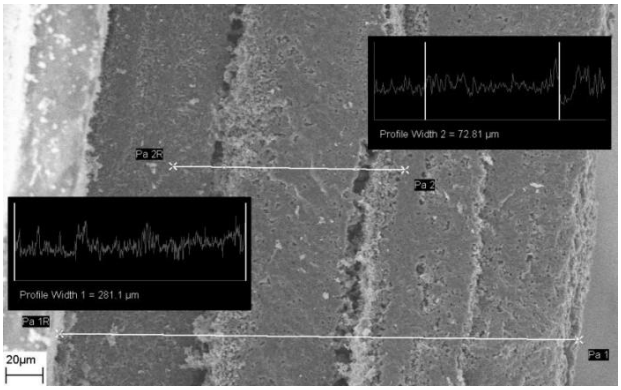


Рис. 2.24. РЭМ-изображение поперечного скола оксидированной титановой фольги 300 мкм, 875 °С, 48 ч.

При оксидировании фольги толщиной 300 мкм, металл определяется до 48 часов. В месте контакта с оксидом на поверхности металла присутствует газорастворимый *К*-слой, толщина которого увеличивается [167].

Расчет параметров кристаллической ячейки для образцов, синтезированных при 875 °С показал, что их значения постоянны в пределах ошибки (± 0,002). В основном значения параметров во всех образах колеблются на уровне значений эталона (карточка №89-4920). Исключением является образец, соответствующий времени синтеза 4 суток. Параметры его кристаллической решётки находятся значительно ниже эталона (карточка №89-4920). Зависимость изменения параметров кристаллической решетки по толщине образца носит линейный характер. Изменение параметров кристаллической решетки для керамики, синтезированной на экспоненциальном и линейном участках кинетической кривой, объясняется наличием вакансий по кислороду для рутила с уменьшенным параметром и их исчезновением при повышении стехиометрии фазы TiO_2, а также наличием атомов внедрения в кристаллическую решетку, что согласуется с литературными данными [168; 169].

Изменение параметра кристаллической решетки – ***c*** зафиксировано в интервале 2.93–2.97 и коррелирует с изменением параметра ***a.***

Петрографическое исследование керамики, синтезируемой оксидированием титановых заготовок, характеризуется морфологической неоднородностью, проявляющейся в наличии кристаллов рутила двух генераций. Первый тип генерации включает кристаллы рутила вытянутой формы и округлой формы с преобладающим размером 0.5 мкм и кристаллы до 1-2 мкм, находящихся в подчиненном количестве. Кристаллы данной генерации образуют плотные малопористые конгломераты, прозрачные в проходящем свете микроскопа. В отдельных конгломератах встречаются крупные кристаллы рутила правильной идиоморфной формы размером до 5-7 мкм. Никаких особенностей микроструктуры данного типа генерации, в том числе и в виде тестур оптически ориентированных в одном кристаллографическом направлении кристаллов, слагающих материал, не выявлено.

Из кристаллов рутила, относящихся ко 2-му типу, образуются керамические конгломераты пелитоморфного строения. Составляющие их кристаллы имеют размеры десятых долей микрона и плохо оформлены кристалографически. Участки керамики пелитоморфного строения пористые. Поры имеют размер 1-2 мкм, редко 3-4 мкм и распределяются в материале неравномерно, образуя скопления. Между слоями и на внутренней стороне керамики, контактирующей с металлом, видны мелкие на кристаллы, плохо оформленные кристалографически. Морфология поверхности поперечного среза образца характеризуется последовательным чередованием слоёв, состоящих исключительно из кристаллов одной или другой генерации, т.е. образующих либо пелитоморфную структуру, либо «крупнокристаллическую» с преобладающим размером кристаллов 0,5- 1 мкм. Участки керамики, состоящей из частиц «крупнокристаллической» генерации, являются прозрачными в проходящем свете, а, характеризующиеся пелитоморфной структурой – непрозрачны. Поэтому оптические

микрофотографии представляют чередование параллельных светлых и темных полос волнообразной формы (рис. 2.25). Толщина слоёв на различных участках шлифа колеблется от 2 до 3 мкм.

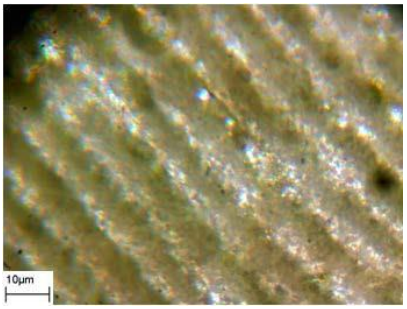


Рис.2.25. Оптическая микрофотография на просвет поверхности поперечного шлифа рутила.

Слои пелитоморфной структуры пронизаны порами, в виде скоплений на отдельных участках. Размер пор составляет до 1 мкм, отдельные каверны продолговатой и овальной формы размером 2-4 мкм. Скопления пор образуют цепочки и удлиненные дефекты в виде трещин размером до 7 мкм в длину при ширине 1- 1,5 мкм, сосредоточенные в основном на границе слоев. В слоях из кристаллов 1-ой генерации также имеется пористость, но пор значительно меньше.

Одной из характеристик, связанных со структурой керамики, является ее газовая проницаемость для различных газов O_2, N_2, CH_4, CO, CO_2. Газовую проницаемость определяли на образцах толщиной 1376 мкм [170].

Для оценки величины пор определяли коэффициенты газовой проницаемости относительно азота (N_2) - $П_{N2}=3{,}44\times10^{-13}$моль·м/м^2·с·Па и кислорода (O_2) - $П_{O2}=2{,}97\times10^{-13}$ моль·м/м^2·с·Па. Синтезированный компактный оксид имеет размер пор от 5 до 30 нм, через которые проходит молекулярный кислород по кнудсеновскому диффузионному механизму. Экспериментальные данные о размере пор хорошо согласуются с математической моделью, предложенной в работах [155; 156].

Зависимость газовой проницаемости от времени синтеза определяли выбором времени на кинетических кривых (рис. 2.8 и 2.10). В таблице 2.3 представлены усредненные результаты исследования газовой проницаемости

рутила относительно кислорода, синтезированного при 750 и 875 °С (относительная погрешность измерений 5-6%) [170].

Таблица 2.3. Газовая проницаемость образцов рутила в зависимости от времени и температуры образования.

Температура синтеза, $T_{синт.}$, °С	Время окисления титана, $t_{Окисл}$, сут.	Коэффициент газовой проницаемости $П \cdot 10^{13}$, моль·м/м^2·с·Па	Толщина наросшего на титане рутила, мкм
875	2	68,0	500
	4	57,6	1358
	6	6,48	1376
	7	18,3	1612
	13	26,7	2160
	50	2,98	2960
	105	18,2	3290
	158	0,77	3830
750	10	0,1	135
	40	0,3	590
	86	1,1	930
	130	6,15	1673
	150	1,88	2322
	210	4,78	2626

Изменение значений коэффициентов газовой проницаемости рутила во времени, в точках, соответствующих кинетической кривой при 750 и 875°С, представлено на рисунке 2.26.

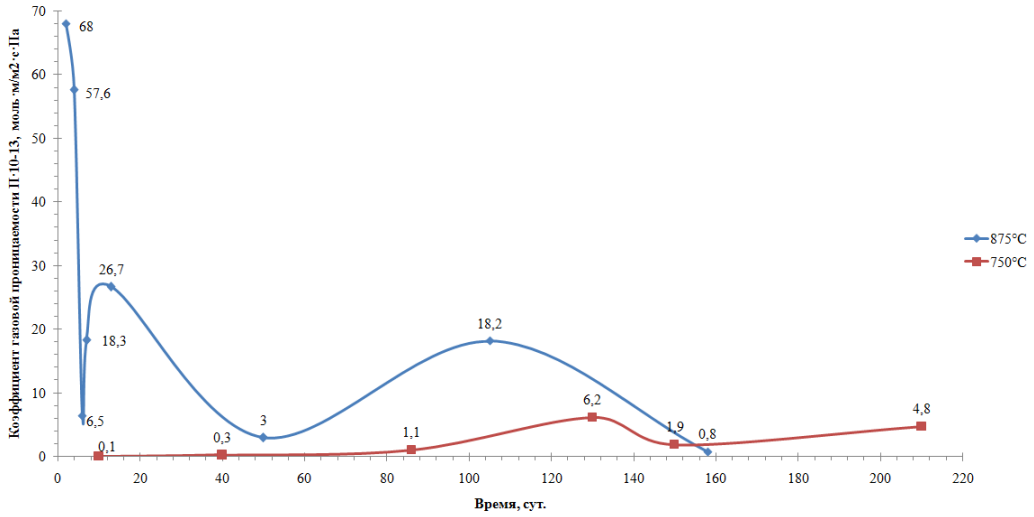


Рис. 2.26. Зависимость изменения коэффициентов газовой проницаемости рутила от времени синтеза.

Формирование керамики характеризуется чередованием уменьшения и увеличения коэффициентов газовой проницаемости, причем это изменение газовой проницаемости не зависит от формы образца [170].

Теоретическая плотность рутила составляет 4.235 г/см^3. В синтезированной керамике она колеблется в интервале от 3.56 до 3.80 г/см^3 со средним значением 3.71 г/см^3. Экспериментально установлено, что плотность керамики коррелирует со значениями коэффициентов газовой проницаемости [170].

В процессе формирования керамика образует слоистую структуру. На рисунке 2.27 представлен пример распределения микротвердости по толщине керамики (7 суток, 875 °С, толщина $d_{исх}$=1618 μм), со съемом по ~200 μм к центру образца от металла для изучения изменения газовой проницаемости. Отсчет от центра образца, слева контакт с металлом, справа поверхность контакта с воздухом.

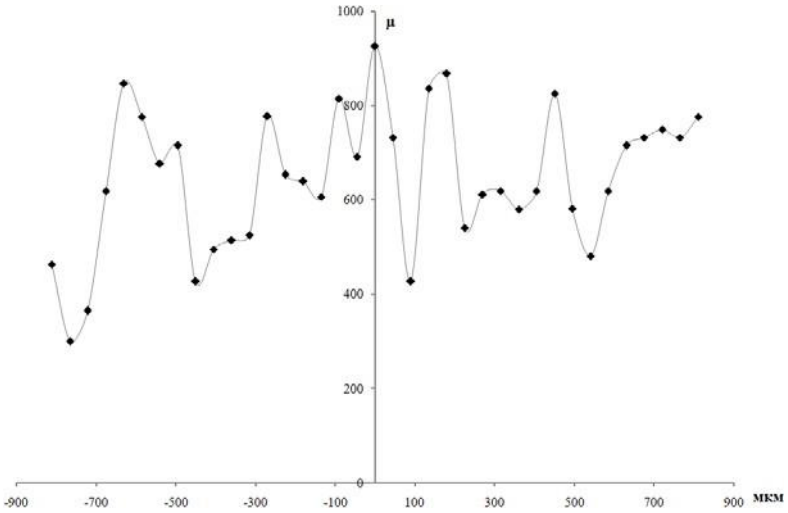


Рис. 2.27. Микротвердость рутила, (7 суток, 875 °С). в направлении от центра к поверхности.

Исследованием микроструктуры и микротвердости по поперечному сечению рутила (105 суток, 875 °С) установлено, что на границе с металлом образуется очень плотная бездефектная (беспористая) керамика. Такая же

плотная керамика образуется на линейном участке кинетической кривой, что подтверждается значениями ее микротвердости [170].

2.1.5 Прочно связанная с металлом керамика

Большой интерес представляет создание гетероструктур в виде металла, покрыттого прочно связанным с ним толстым слоем оксида титана. Прочное соединение керамики с металлом происходит в случае остановки процесса окисления на этапе активного роста оксида в начале экспоненциальной стадии на участке от τ_1 *до* τ_2 (рис. 2.28) и последующего медленного охлаждения образца.

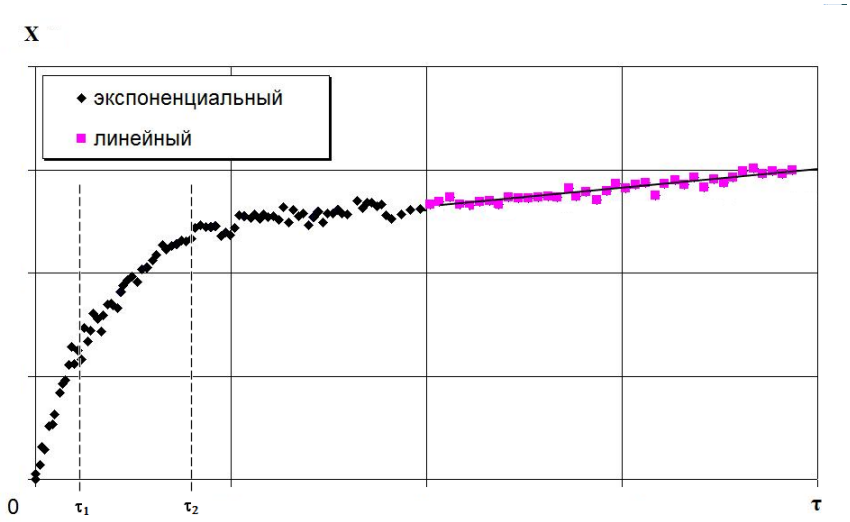


Рис. 2.28. Схематичное изображение области на кинетической кривой (от τ_1 *до* τ_2*), в которой возможно получение керамики, прочно связанной с титаном:* τ*- время, X – привес массы.*

На рисунке 2.29 представлены РЭМ-изображения поперечного шлифа титана ВТ1-0, оксидированного при 800 ºС 30 суток.

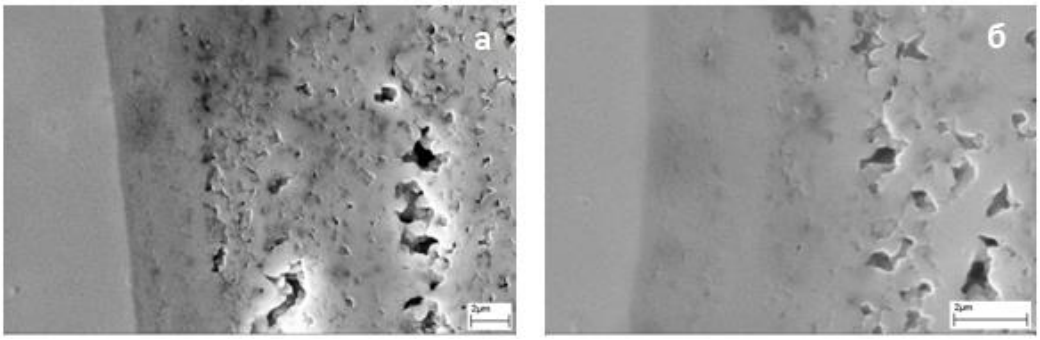


Рис. 2.29. РЭМ изображения поверхности поперечного шлифа границы титана и керамики, слева титан, справа рутил: а – ×10000, б – ×20000.

Морфологически четко выделяется область толщиной 5 мкм, контактирующая с металлом. На этом участке отсутствует пористость. Оксидные слои, расположенные выше, однородны и имеют слоистую структуру. Слои расположены на расстоянии ~ 3 мкм друг от друга. Распределение пор в материале между слоями однородно, размер пор находится в пределе 0,1-2 мкм (рис. 2.29).

Микротвердость слоя рутила, примыкающего к титану, меньше микротвердости слоев, расположенных выше. Слои с меньшей микротвердостью находятся в интервале до ~ 200 мкм от фазовой границы металл/оксид. Значения микротвердости представлены на рисунке 2.30.

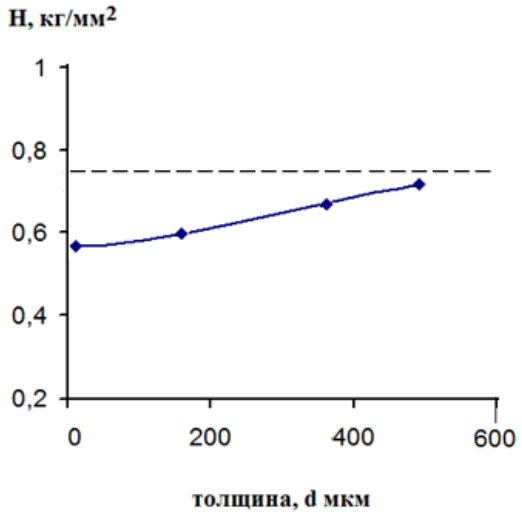


Рис. 2.30. Микротвердость поперечного среза металлокерамики титан-рутил (пунктиром показано литературное значение).

Из рисунка видно, что микротвердость рутила уменьшается от внешней границы керамики к металлу. На расстоянии ~ 200 мкм от границы с металлом значения микротвердости рутила сопоставимы с литературным данными (0,6 – 0,65 кг/мм^2). В следующем интервале в 200 мкм она возрастает до 0,7 – 0,75 кг/мм^2 [138; 171].

По данным РФА в керамическом слое обнаружен только диоксид титана в модификации рутил. Другие оксидные фазы титана [172–175] в исследованной системе оксид титана-металлический титан обнаружены в металле. Металлический титан содержит твердые растворы и оксидные фазы, в виде слоев толщиной менее 1 мм. Это подтверждается оптическими

фотографиями (рис. 2.31), и дифрактограммами (рис. 2.32) поперечного среза шарообразного образца титана марки ВТ1-0, окисленного при 875 ºС в течение 112 суток.

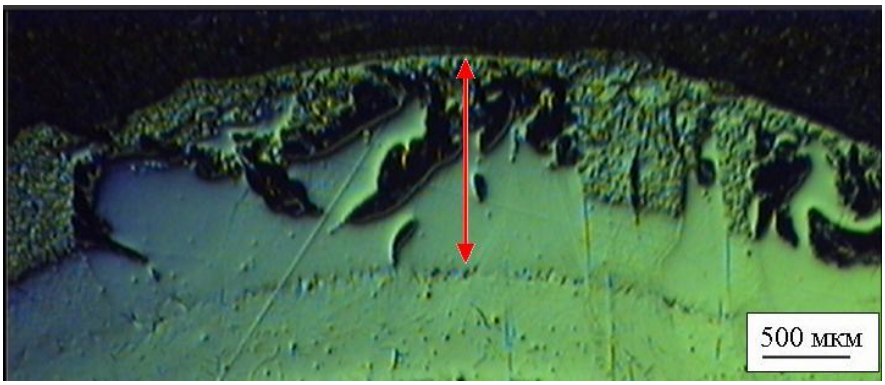


Рис. 2.31. Микрофотография поперечного среза оксидированного шара из монокристаллического титана.

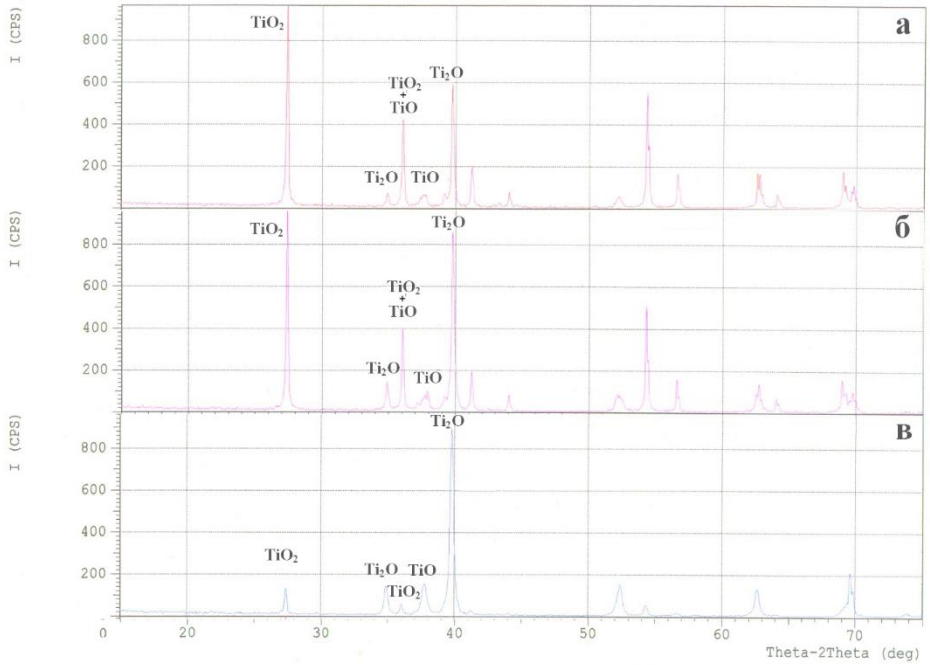


Рис. 2.32. Дифрактограммы оксидированного титана: а – поверхность, контактировавшая с оксидом; б – снят верхний слой ~ 100 мкм, в – снят слой ~ 500 мкм.

Медленным охлаждением со скоростью на более 8 ^{0}С/час при времени синтеза не превышающем первой половины экспоненциального участка кинетической кривой, на поверхности металла образуется плотный прочно связанный с металлом слой керамики на основе рутила.

2.2 Окисление массивных образцов железа, никеля и меди.

Создание керамики на основе оксидов Ni, Fe, Cu контролируемым оксидированием металлических заготовок проводили в интервале температур 800-1400 ºС. Для Ni, Fe, Cu определяли влияние формы и объема исходного металлического образца на заготовках в форме дисков и шаров, исследовали кинетику окисления массивных железных, никелевых и медных заготовок в атмосфере воздуха в интервале температур 800-1400 ºС [176–178].

2.2.1 Высокотемпературное окисление железа

Исследование кинетических закономерностей проводили на образцах (Ст3 ГОСТ 380–2005) в форме дисков диаметром 60,0 мм, влияние формы и объема исходного металлического образца на высокотемпературное окисление железа изучали на дисках диаметром 60,0 мм и толщиной 10,0, 20,0, 30,0 мм. Окисление железных образцов кислородом воздуха проводили в температурном интервале 750 – 850 °С - область существования α-Fe [176]. Кинетику процесса окисления железа определяли непрерывным измерением массы образца [179].

Окислением железных дисков диаметром 60 мм и толщиной 10, 20 и 30 мм при 800 °С за 14 суток синтезирована керамика толщиной до 10 мм. Морфология поперечного скола оксидного слоя представлена плотной однородной структурой. Толщина образовавшегося слоя не зависит от кривизны поверхности исходного образца. Краевые эффекты отсутствуют. На рисунке 2.33 приведены кинетические кривые, характеризующие изменение массы образца при 750, 800, 850°С. Кинетика оксидирования железа во всем интервале времени реакции аппроксимируется параболической зависимостью:

$$\Delta m = Kt^{0,5}, \qquad (2.15)$$

где Δm -масса поглощенного кислорода (г), К- константа скорости (г/сут^{0,5}), t- время (сут).

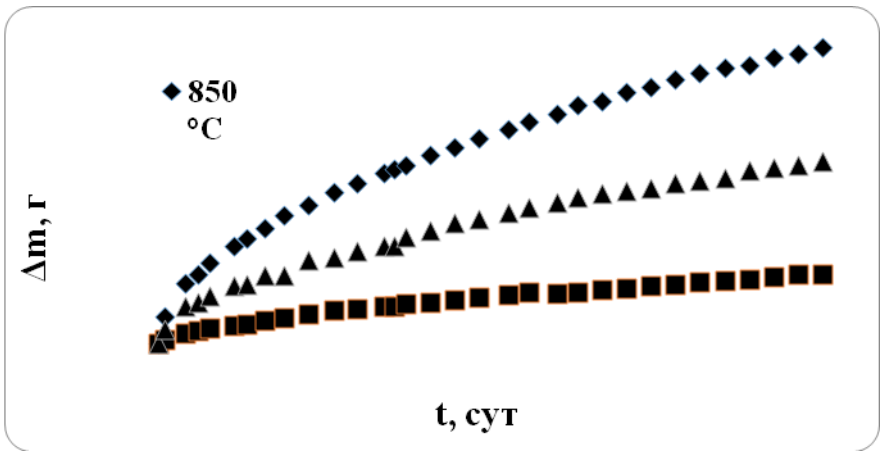


Рис. 2.33. Кинетические кривые зависимости массы поглощенного кислорода от времени оксидирования при 750, 800, 850 °С

Установлены временны*е* зависимости удельного привеса массы при 800 °С для образцов в форме дисков диаметром 60,0 мм и толщиной 10.0, 20.0, 30.0 м. С увеличением объема исходного металлического образца скорость процесса окисления уменьшается. Толщина оксидного слоя, образовавшегося на плоской и цилиндрической поверхностях металлической формы, одинакова; краевые эффекты отсутствуют [176].

Константа скорости линеаризуется в аррениусовских координатах (рис. 2.34). Значение эффективной энергии активации в рассматриваемом температурном диапазоне составляет 144,0 кДж/моль, что коррелирует с имеющимися в литературе данными по окислению железа на воздухе при 500 – 1100 °С (138,6 кДж/моль) [137].

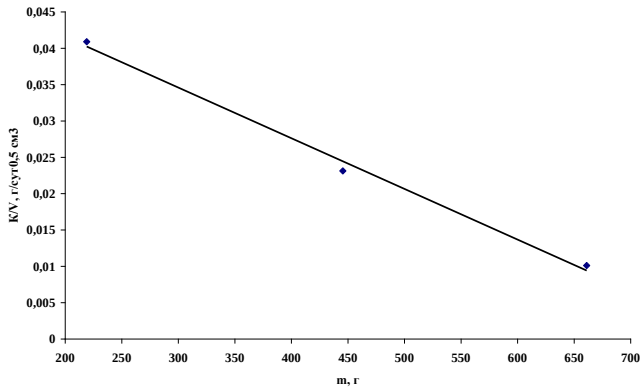


Рис. 2.34. Зависимость константы скорости реакции, отнесенной к объему от массы образца.

При 850 °С за 14 суток на металлической поверхности образуется плотный оксидный слой, толщиной ~ 7 мм. РЭМ-изображения поперечного скола образца (850 °С 14 суток) показывают слоистую структуру керамики. Фазовая граница между слоями сплошная, трехмерные дефекты на фазовой границе не выявлены. Приповерхностный слой керамики толщиной 180 – 200 мкм состоит из кристаллитов, ориентированных параллельно оси роста оксида; ширина зерна достигает 40 – 45 мкм, длина ограничена толщиной слоя (рис. 2.35*а*).

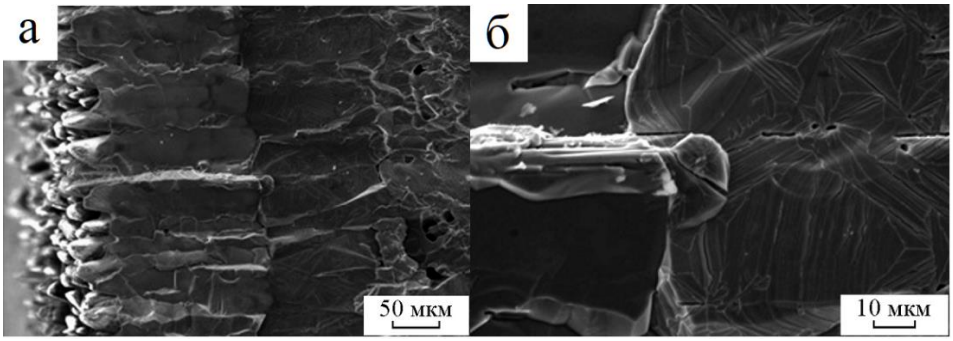


Рис. 2.35. РЭМ-изображения поперечного скола образца, 850 °С, 14 суток. а — приповерхностный слой; б —объем.

На границе с воздухом кристаллиты имеют продолговатую скругленную форму с ярко выраженной игольчатой субструктурой зерна. Такая форма зерен указывает на значительное опережение кристаллизации в преимущественном кристаллографическом направлении. Согласно данным РФА приповерхностный слой представлен единственной фиксируемой фазой гематита [176].

Основной объем керамики (рис.2.35 *б*) характеризуется поликристаллической структурой. Преимущественно ориентированные под углом к фронту реакции и плотно упакованные кристаллы имеют форму прямоугольного параллелепипеда со средним плоскостным размером 13 × 32 мкм. Обнаружена незначительная пористость, сосредоточенная на границах зерен; размер пор ≤ 1 – 2 мкм. Согласно данным РФА основной объем керамики представлен фазами гематита и магнетита.

Внутренний слой оксида представлен рыхлой структурой с размером зерен 1 – 40 мкм. Зерна с наименьшим размером находятся ближе к границе с

металлической поверхностью. Крупное зерно представлено кристаллами, имеющими правильную, близкую к октаэдрической, огранку, характерную для шпинели Fe_3O_4. Согласно данным РФА внутренний слой керамики представлен фазами гематита и магнетита, а также вюстита с недостатком по железу $Fe_{0,97}O$, $Fe_{0,88}O$. Методом растровой электронной микроскопии выявлено, что образующаяся керамика имеет слоистую структуру. Фазовая граница между слоями оксидов сплошная, трехмерных дефектов на границе не выявлено. Внешний слой имеет толщину для температуры 750 °C 100 - 130 мкм, для 850 °C 180-200 мкм и представлен зернистыми агрегатами, ориентированными параллельно оси роста оксида. В ширину зерно достигает 40-45 мкм, длина ограничена толщиной слоя. Согласно данным рентгеновской дифрактометрии поверхностный слой представлен исключительно фазой гематита [176]. Поликристаллы имеют форму прямоугольного параллелепипеда со средними плоскостными размерами 13х32 мкм для 850 °C, в материале преимущественно ориентированы под углом к фронту реакции и плотно упакованы между собой. Пористость незначительная, сконцентрирована на границах зерен, размер не превышает 1-2 мкм. Рентгеновская дифрактометрия объема образца показала наличие фаз гематита и магнетита. Внутренний слой представлен рыхлой структурой с размером зерна от 1 до 40 мкм. Наименьший размер зерна в пределах одной зоны располагается ближе к границе с металлом. Зерно представлено кристаллами имеющими правильную, близкую к октаэдрической огранку, присущую шпинели Fe_3O_4. Рентгеновская дифрактометрия показала, что на границе металл-оксид присутствуют как фазы гематита и магнетита, так и фазы вюстита с разной степенью недостатка по железу $Fe_{0,97}O$ и $Fe_{0,88}O$ [176]. Наличие линии в середине керамики, а также фиксируемая электронной микроскопией по центру керамического слоя несплошная граница, состоящая из пор с размерами, не превышающими 3х6 мкм, позволяет предположить, что процесс роста оксида идет в обе стороны. Наличие чистой фазы гематита на границе воздух оксид и фаз вюстита на границе оксид-металл, указывает, что

существуют два диффузионных потока: кислорода от границы воздух-оксид к границе оксид-металл и противоположный ему поток металла. Наличие границы по центру оксидного слоя указывает на равнозначность потоков.

2.2.2 Высокотемпературное окисление никеля

Исследование кинетических закономерностей процесса окисления никеля марки НП2 проводили на образцах в форме пластин массой 10,8 г размером 50,0×140,0×0,3 мм. Влияние формы и массы (m_o) исходного образца на процесс высокотемпературного окисления никеля изучали на дисках диаметром 60,0 мм, толщиной 15,0 мм (m_o = 380,0 г) и цилиндрах диаметром 30,0 мм, толщиной 20,0 мм (m_o = 118,0 г). Окисление никелевых образцов кислородом воздуха проводили в температурном интервале 1000–1400 °С ($T_{пл}$ = 1 453 °С) [177]. Кинетику процесса окисления никеля определяли непрерывным измерением массы образца [179].

Окисление никеля кислородом воздуха в интервале температур 400 – 1200 °С приводит к образованию единственной фазы бунзенита, кинетика роста которой описывается параболическим законом [180–182].

Согласно литературным данным [183] скорость диффузии ионов никеля значительно выше скорости диффузии ионов кислорода. Исследована кинетика окисления никеля в температурном интервале 1000-1250 °С и при 1400 °С. При температуре до 1250 °С на поверхности никелевого образца образуется пленка оксида никеля толщиной не более 300 мкм, препятствующая дальнейшему окислению металла. При температуре выше 1250 °С образуется керамика толщиной более 1 мм. Исследована кинетика окисления никелевых заготовок различной геометрии при температуре 1400 °С. Полученные экспериментальные кривые аппроксимируются параболическим законом.

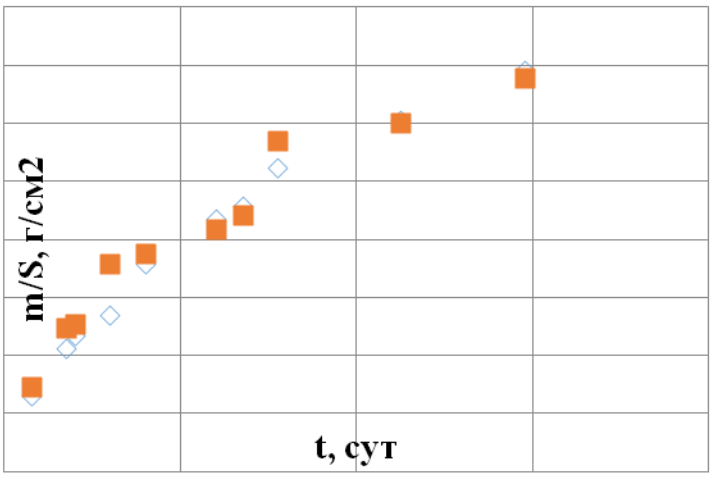
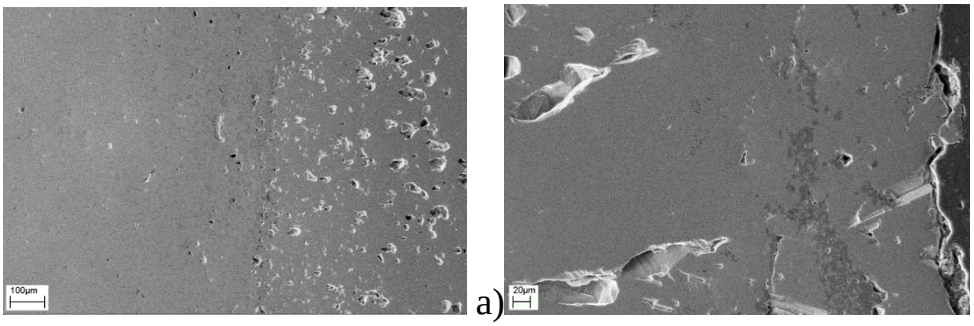


Рис. 2.36. Зависимости удельного привеса массы от времени для образцов никеля разной геометрии, оксидированных при 1400 °С: ◊ – 60х15 мм, ■ – 30х20 мм

Значение эффективной энергии активации совпадает с величиной энтальпии образования оксида никеля (239.7 кДж/моль) и энергией активации диффузии никеля в оксиде в интервале температур 740-1400 °С (235 кДж/моль) [184]. Константа скорости линеаризуется в аррениусовских координатах, значение эффективной энергии активации в температурном интервале 1250 – 1400 °С составляет 240 кДж/моль. Приведенные к единице площади кинетические данные для образцов различной геометрии совпадают. Толщина оксидного слоя, образовавшегося на торцевой и цилиндрической поверхностях, одинакова. Краевые эффекты не обнаружены. При окислении никеля влияние объемных и геометрических факторов на процесс формирования керамики отсутствует.

На поверхности никеля формируется плотная керамическая пленка оксида черного цвета, обладающая высокой адгезией к металлу. Дифрактограммы внешней поверхности образцов, оксидированных при 1400 °С в течение 7, 12, 31 суток подтверждают, что всех образцов единственной фазой является кубический оксид никеля (II) (NiO карточка № 44-1159 банку данных ICDD-2003). Окисление в течение 7 суток приводит к появлению пленки оксида с сильной текстурой (100) в плоскости съемки. Преимущественное ориентирование в одном направлении вызвано влиянием

поверхности металлического образца, служащей подложкой для роста тонких оксидных слоев. С увеличением времени выдержки текстурированность уменьшается. Ослабление текстуры (100) с увеличением толщины оксидного слоя может быть связано как с уменьшением влияния структуры металла с ростом оксида, так и со структурными изменениями оксидного слоя.



а) б)

Рис. 2.37. РЭМ изображения я поперечного шлифа металлокерамического композита: а) граница металл-оксид; б) оксидная фаза вблизи границы с кислородом.

Окисление никеля при температуре 1400 С и времени 7 суток приводит к формированию компактного оксида на поверхности металла толщиной до 1.2 мм. Слабый контраст фаз и наличие градиентного проникновения включений оксидной фазы в объем металла приводит к размытию фазовой границы. Металл, граничащий с оксидом на расстоянии до 0.8 мм, проявляет хаотично расположенную редкую пористость с размером пор 1-20 мкм (рис. 2.37б). В металле на расстоянии до 200 мкм от границы с оксидом фиксируются поры, удлиненные в плоскости перпендикулярной оси роста оксида. При этом их объем частично занят зародышами оксидной фазы – кристаллитами различного размера (250 нм, 500 нм, 2 мкм, 4 мкм). Оксидная фаза в разных частях характеризуется различной пористостью [177]. Элементный анализ указывает на однозначность установления фазовой границы Ni–NiO. Темные включения в металле имеют элементный состав, отвечающий оксиду никеля. Металлическая фаза содержит в своем составе незначительное количество кислорода (на уровне 4%) [177].

На рисунке 2.38 представлены данные по исследованию микротвердости на границе оксид-металл (400 мкм в сторону границы оксид-воздух и 200 мкм вглубь металла).

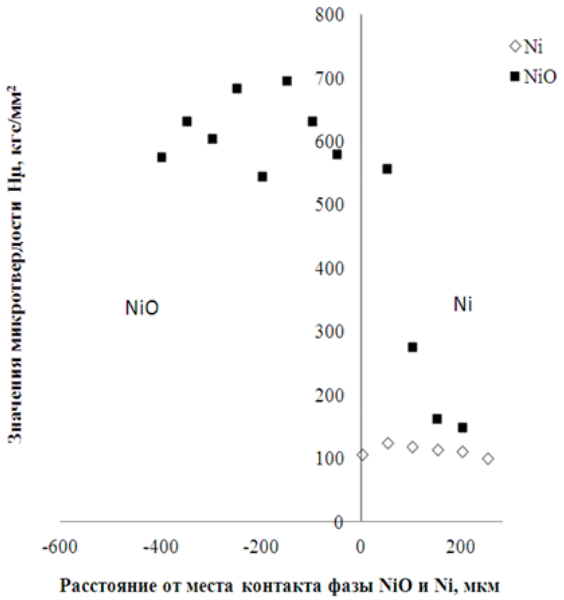


Рис. 2.38. Значения микротвердости на границе раздела Ni–NiO.

Снижение микротвердости оксидных включений в металлической фазе с удалением от границы раздела вызвано уменьшением размера кристаллов в объеме металла и, соответственно, увеличением влияния металлической подложки в зоне действия индентора. Чем ближе к границе разделе фаз, тем больше по объему становится оксидных включений. Наличие промежуточной зоны шириной ~300 мкм приводит к высокой адгезии оксида к металлической основе. Включения оксидной фазы, количество и размеры которых уменьшаются при удалении от границы раздела фазы оксид-металл приводят к размытию фазовой границы и стабилизации структурных несоответствий металл-оксид, что обеспечивает высокую адгезию оксидного слоя. Такое строение обеспечивает высокие функциональные свойства никель-оксидной металлокерамики.

2.2.3 Высокотемпературное окисление меди

Исследование кинетики взаимодействия меди марки М1 ($T_{пл}$=1083°С) с кислородом воздуха проводили в температурном интервале 600-1000°С на образцах в форме диска диаметром 50,0 мм и толщиной 10,0 мм. Влияние

формы и объема исходного металлического образца на процесс высокотемпературного окисления изучали на дисках диаметром 50.0 мм толщиной 5, 10, 20 и 30 мм, а также на образцах в форме шара диаметром 50,0 мм [178]. Кинетику процесса окисления определяли путем непрерывного измерения массы образца [179].

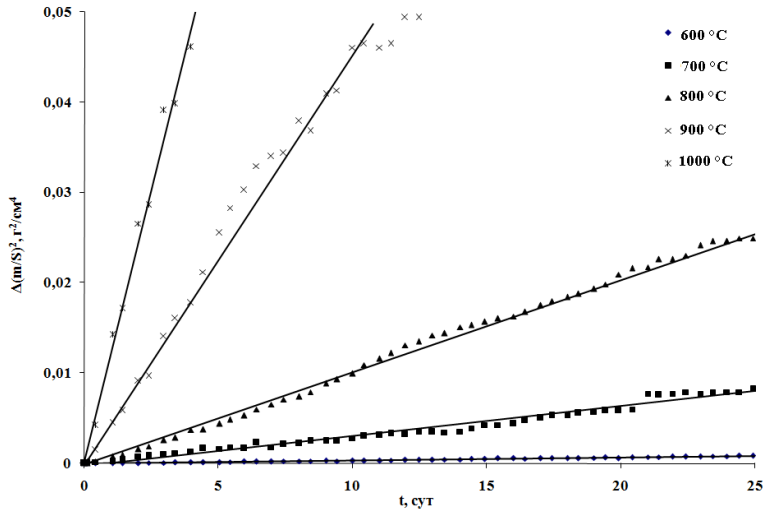


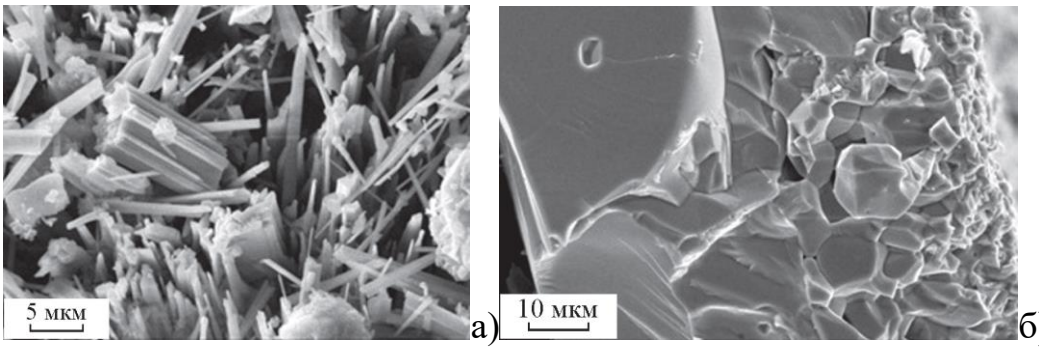
Рис. 2.39. Линеаризация кинетических кривых в параболических координатах для температур 600, 700, 800, 900, 1000 °C

На рисунке 2.39 представлены экспериментальные данные удельного привеса массы от времени, в параболических координатах ($\Delta(m/S)^2$ – t). Высокая степень линеаризации (R^2 = 0,95-0,98) подтверждает параболический закон, аппроксимирующий кинетику процесса окисления меди в температурном диапазоне от 600 до 1000 °C. Кинетическое уравнение имеет вид: $m=Kt^{0,5}$, где m-масса поглощенного кислорода (г), К- константа скорости ($г/сут^{0,5}$), t- время (сут).

Минимальная температура синтеза оксидной керамики толщиной более 1 мм 700 °C, эффективная энергия активации окислительного процесса (67 кДж/моль) совпадает с теплотой активации для диффузии одновалентных ионов меди Cu_2O [185]. Временные зависимости удельного привеса медных образцов различной геометрии - дисков толщиной 5,0-30,0 мм и шаров совпадают. Толщина слоя оксидной керамики, полученного на плоской и цилиндрической поверхности металлической заготовки в форме диска, одинакова, краевые эффекты отсутствуют. Анализ кинетических

зависимостей поглощения кислорода, приведенного к единице площади поверхности для образцов различной геометрии, показал отсутствие влияния формы и объема металлического объекта на скорость роста оксидного слоя.

Анализ дифрактограмм приповерхностного слоя керамики и объема показывает присутствие фаз Cu_2O и CuO. На дифрактограмме порошкового образца, полученного при 800°С в течение 33 суток, единственной фиксируемой фазой является Cu_2O. На поверхности оптически прозрачного оксида, полученного при 700 и 800°С, также фиксируется единственная фаза Cu_2O. Параметр элементарной ячейки этой фазы не зависит от температуры и составляет 4,284 Å.



а) б)

Рис. 2.40. РЭМ-изображения свободной поверхности (а) и поверхности поперечного скола (б)

РЭМ-исследованием микроструктуры керамики, синтезированной при 600°С в течение 33 суток, установлено присутствие приповерхностного слоя оксида толщиной 50 мкм, состоящего из структур с различной морфологией. Игольчатые зерна указывают на значительное опережение кристаллизации в преимущественном кристаллографическом направлении, а также на активную диффузию ионов меди к приповерхностному слою. При 800°С приповерхностный слой толщиной 30-35 мкм характеризуется поликристаллической структурой. Зерно имеет форму октаэдров и ромбододекаэдров, присущую кристаллической решетке куприта, что согласуется с данными рентгеновской дифрактометрии. Размер зерен увеличивается по направлению от поверхности в объем оксидного слоя. Кристаллизация в преимущественном кристаллографическом направлении не

выявляется. Приповерхностный слой оксида представлен фазой тенорита, основной объем — фазой куприта. При 700 и 800°С на плоской поверхности медного образца формируется слой оптически прозрачного в видимой части спектра оксида C_2O, обладающий высокой адгезией к поверхности [178].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Образование компактных оксидов металлов в процессе оксидирования металлических заготовок характеризуется последовательностью структурных превращений, приводящих к образованию плотной малопористой керамики. Из всех исследованных металлов наиболее сложно протекает оксидирование объемных титановых заготовок. В процессе формирования керамики образуются слоистые структуры, причем для каждой температуры синтеза время образования и толщина единичного слоя отличается. Для температуры синтеза 750 °С толщина единичного слоя ~4.6 мкм, для 875 °С ~2.5 мкм. Во время трансформации слоистой структуры происходит укрупнение слоев с толщиной, кратной толщине единичного слоя. При этом плотность, микротвердость и газовая проницаемость керамики в образовавшихся слоях в ходе процесса непрерывно меняются, коррелируя между собой. Кинетика образования единичного слоя аппроксимируется параболической зависимостью, суперпозиция которых складывается в экспоненциальную зависимость, вследствие чего экспонента представляет собой кривую, складывающуюся из элементарных актов привеса-замедления-выдержки, аппроксимирующихся параболическим законом Для рассмотренного интервала температур окисления титановых образцов 700-1150 °С установлен двухстадийный механизм окисления, в котором первая стадия описывается экспоненциальным выражением реакции первого порядка: $X = X_o [\ 1-\exp(-kt)]$, а вторая стадия аппроксимируется линейным законом, что соответствует реакции нулевого порядка: $k_л = dX/dt$. Смена механизма окисления происходит в точке бифуркации, положение которой определяется температурой процесса и геометрией образца. По достижении точки перехода практически прекратившееся к этому моменту поглощение кислорода возобновляется со

скоростью, определяемой соотношением $k_л = dm_к/dt$. С этой скоростью процесс продолжается до полного превращения всего металла в диоксид титана со структурой рутила. Количество компактного оксида, образовавшегося при оксидировании образцов разной формы, объясняется эффектами, обусловленными соотношением объема металла и формы поверхности. Величина объемного эффекта проявляется таким образом, что с поверхности окисляется 44% металла, а остальное количество приходится на металл из объема. Повторное окисление образца, покрытого слоем керамики, затрудняющей диффузию кислорода на границу раздела металл-оксид и титана на границу раздела рутил-кислород воздуха, не отличается от первого окисления. Повторное окисление образцов со снятым оксидным слоем так же аппроксимируется экспоненциально-линейным законом, но количество поглощенного кислорода за одинаковое время при повторном окислении значительно меньше.

Таким образом, образование компактного диоксида титана происходит в результате непрерывного образования оксидных слоев, которые в процессе синтеза объединяются с образованием плотной низкопористой структуры с меньшей энергией. Процесс формирования слоев контролируется взаимной диффузией атомов титана и кислорода через слой диоксида титана на большие расстояния. В случае нарушения соотношения парциальных коэффициентов диффузии, в объеме керамики образуются области с высокой пористостью, с возможным образованием свободного объема. Двухстадийный характер кинетики подтверждает протекание процесса как результат двух последовательных химических реакций первого и нулевого порядков. Различия в способах изготовления металла для исходных заготовок титана (ВТ1-0, ВТ1-00, иодидного, литого и монокристаллического, выращенного по Чохральскому) не влияют на структуру образующегося компактного рутила.

Кинетика образования компактных оксидов железа, никеля и меди одностадийная и аппроксимируется параболической зависимостью $m=Kt^2$. Анализ кинетических зависимостей поглощения кислорода, приведенного к

единице площади поверхности для заготовок из Fe, Ni, Cu различной геометрии, показал отсутствие влияния формы и объема металлического объекта на скорость роста оксидного слоя. Для железа и меди на границе металл-оксид присутствуют фазы промежуточных оксидов разных степеней окисления: гематита, магнетита, вюстита для железа и тенорита с купритом в случае оксидирования меди. Процесс роста оксида идет в обе стороны и контролируется соотношением диффузионных потоков на большие расстояния: кислорода из атмосферы к границе оксид-металл и металла на границу оксид - воздух. Наличие границы по центру оксидного слоя указывает на равнозначность потоков. При изменении соотношения парциальных коэффициентов диффузии в объеме керамики образуются области с высокой пористостью. В отличие от титана, железа и меди оксидная пленка на никеле обладает высокой адгезией к металлу и имеет равномерную толщину по всей поверхности металлической заготовки. Это позволяет изготавливать на основе никеля высокопрочные металлокерамические структуры Ni-NiO. Такое свойство никеля объясняется тем, что кроме границы никель-оксид в металле присутствуют включения оксидной фазы, количество и размеры которых уменьшаются при удалении от границы раздела. Это вызывает размытие фазовой границы и стабилизацию структурных несоответствий металл-оксид, что обеспечивает высокую адгезию оксидного слоя. Оксидированием от 24 до 30 часов удалось синтезировать прочный градиентный образец на основе композита $TiO_2/Ti/TiO_2$, который можно использовать для химического модифицирования поверхности. Металлокерамические структуры на основе оксидированного титана, меди и железа в отличие от керамики на их основе показали низкую сопротивляемость термоудару, что ограничивает их применение. Металлокерамика на основе оксидов никеля и алюминия наоборот является перспективным материалом для создания функциональных изделий.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

Оксидированием массивных образцов титана, железа, никеля, меди синтезирована керамика на основе высших термодинамически устойчивых оксидов;

Образование керамики на основе оксидов металлов является результатом полистадийного процесса последовательного преобразования слоев твердых растворов и низших оксидов в слоистые керамические структуры с превращением слоистых структур в плотную низкопористую керамику;

Установлено, что оксидирование массивных титановых заготовок характеризуется двухстадийным механизмом. Первая стадия описывается экспоненциальным выражением реакции первого порядка, а вторая стадия аппроксимируется линейным законом, что соответствует реакции нулевого порядка: смена механизма окисления происходит в точке бифуркации, положение которой определяется температурой процесса и геометрией образца;

Экспоненциальный участок кинетической кривой представляет собой суперпозицию параболических зависимостей, описывающих кинетику роста единичных слоев. На конечном участке экспоненциальной кинетики происходит укрупнение слоев за счет их слияния;

При оксидировании массивных образцов титана, железа, никеля, меди рост оксида происходит в обе стороны в результате диффузии на большие расстояния металла на поверхность и кислорода через слой оксида к реакционной поверхности металла и контролируется соотношением парциальных коэффициентов диффузии компонентов реакции;

Результатом различия парциальных коэффициентов диффузии между слоями оксида является образование участков с высокой пористостью или трехмерных дефектов в виде свободного объема.

2.3 Основные принципы проведения окислительного

конструирования.

Керамику на основе оксидов железа Fe_2O_3 (гематит), титана TiO_2 (рутил), меди CuO (тенорит) и никеля NiO (бунзенит) синтезировали полным оксидированием металлических заготовок из соответствующих металлов (Fe, Ti, Ni, Cu), предварительно сформированных из отдельных металлических объектов разной сложности. Выбор металлов для исследования обоснован будущим применением керамики. Для каждого металла подбирали основные параметры процесса окисления: температуру, время, скорость нагрева и охлаждения, состав атмосферы. О полноте протекания процесса окисления судили по приросту массы готового керамического блока, который рассчитывали по реакции окисления соответствующего металла до его высшего оксида:

$2Fe + 3O_2 = Fe_2O_3$ $\quad m_{Fe}/m_{Fe2O3} = 0,7$ (2.16)

$Ti + O_2 = TiO_2$ $\quad m_{Ti}/m_{TiO2} = 0,6$ (2.17)

$2Cu + O_2 = 2\ CuO$ $\quad m_{Cu}/m_{CuO} = 0,8$ (2.18)

$2Ni + O_2 = 2NiO$ $\quad m_{Ni}/m_{NiO} = 0,79$ (2.19)

Оксидированные формы представляют собой компактные структуры, имеющие цвет крупнодисперстного порошка оксида соответствующего металла. Так, изделия из рутила имели желтый, из гематита сине-черный, из бунзенита темно-зеленый, а из тенорита красновато-черный цвет.

Для создания керамического изделия в каждом фрагменте металлической заготовки хотя бы один размер из трех должен быть малым. Для удобства описания, металлические элементы определяли как дву-, одно- и нуль-мерные (рис. 2.41).

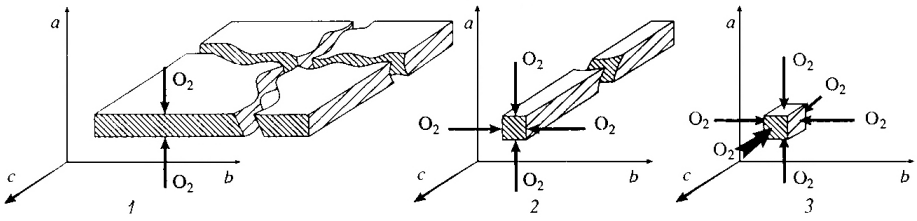


Рис. 2.41. Металлические элементы заготовки:

1 – двумерная фольга a << b ~ c (толщина a мала, ширина b и длина c велики); 2 – одномерное волокно a ~ b << c (a и b– мало, c– велико); 3 – нульмерный кубик a ~ b ~ c (a, b и c– малы).

Образование оксидной керамики для Ni, Fe, Cu, Ti, Al в атмосфере воздуха происходит в интервале температур 800-1400 ºС. Как было установлено выше, качество керамики определяется парциальным давлением кислорода и условиями окисления, включающими температурно-временной режим и состав атмосферы. Состав керамики соответствует фазовой диаграмме с учетом неравновесности процесса окисления, проявляющейся в виде следов промежуточных оксидов при недостаточном времени ведения процесса.

2.3.1 Материалы и их технические характеристики.

Процесс создания керамики заданной формы (окислительное конструирование) основывается на прямом контролируемом взаимодействии исходных металлических заготовок с газом-окислителем или газовыми смесями разного состава. При создании керамики этим способом используется понятие «преформа», обосновывающее способность проектировать изделие из оксида или нитрида с учетом изменения его размеров в процессе полного оксидирования или нитридизации. Элементами исходной заготовки (префомы) служат металлические прутки, металлическая фольга, металлические сетки, проволоки, металлический войлок, порошки металлов и их оксидов. (Таблицы 2.4, 2.5, 2.6).

Таблица 2.4. Металлическая фольга

№	Толщина, мм	Ширина, ″	Материал
1	0,025	6	аналог Ст3
2	0,038	6	аналог Ст3
3	0,051	6	аналог Ст3
4	0,064	6	аналог Ст3
5	0,076	6	аналог Ст3
6	0,1	6	кинескопная лента

7	0.18	35	кинескопная лента
8	0.015	4	кинескопная лента
9	0.018	12	кинескопная лента
10	0,025	6	ВТ1-0
11	0,038	6	ВТ1-0
12	0,051	3	ВТ1-0
13	0,076	3	ВТ1-0
14	0,125	24	ВТ1-0
15	0.2	13	ВТ1-0
16	0,3	10	ВТ1-0

Таблица 2.5. Металлические сетки

№	Сетка отв/inch	Ø Проволоки, мм	Ширина, ″	Материал
1	13x18	0.2	40	омедненная Ст3
2	18x19	0.2	40	аналог Ст3
3	40x40	0.15	40	аналог Ст3
4	60x60	0.15	40	аналог Ст3
5	80x80	0.15	35	аналог Ст3
6	100x100	0.1	35	аналог Ст3
7	24x23 0.012 wine Dia 150	0.2	40	Kantal A-1

Таблица 2.6. Металлический войлок

№	Маркировка	Ширина, ″	ø волокна,x10^{-3} мм	Материал
1	ОООО		37.5	аналог Ст3
2	ООО		45	аналог Ст3
3	ОО		52.5	аналог Ст3
4	О		60	аналог Ст3
5	Steel wool		150	аналог Ст3
6	немаркированный		25	ВТ1-0
7	Aluminium wool		45-75x7.5x15	А95

Исходные образцы изготавливали из проката толщиной до 3 мм. Массивные заготовки в виде дисков, цилиндров и шаров изготавливали из прутков: сталь марки Ст3 (ГОСТ 380–2005;), никеля марки НП2 и меди марки

М1 ($T_{пл}$=1083°С). Марки и характеристики используемого металлического проката и проволоки (V, Nb, Ta и Ti) приведены в таблицах 2.7 и 2.8.

Таблица 2.7. Прокат, использованный в экспериментах

Материал	Марка	Толщина, мм	
Ванадий (V)	ВнПл-1	0,1-0,9	ТУ48-4-373-76
Ниобий (Nb)	Нб-1Пл	0,1-0,9	ГОСТ 16099-80
Тантал(Ta)	ТВЧ	0,1-0,9	ТУ647РК30054230-435-2000
Титан(Ti)	ВТ1-0	0,3-3,0	ГОСТ 19807-91

Таблица 2.8. Проволока, использованная в эксперименте

Материал	Марка	Диаметр проволоки, мм	Стандарт
Ванадий (V)	ВнП-1	0,3	ТУ48-4-374-76
Ниобий (Nb)	НбПр-1	0,2-0,8	ГОСТ 16099-80
Тантал(Ta)	ТВЧ	0,2	ТУ647РК30054230-435-2000

Для создания атмосферы требуемого состава использовали технические газы: азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74, аргон ОСЧ по ТУ2114-005-53373468-2006 (99,999%).

Заготовка обычно представляла собой образец в форме ленты из фольги. На рисунке 2.42 представлена схема заготовки из листового проката.

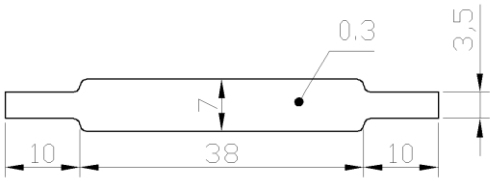


Рис. 2.42. Схема заготовки из листового проката.

Наряду с лентами использовали образцы из проволоки диаметром 0,5 – 1,0 мм, длиной 270 мм. Проволочные образцы изготавливали в форме спирали с внешним диаметром 10 мм. Схема заготовки представлен на рисунке 2.43.

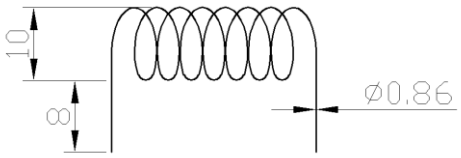


Рис. 2.43. Схема заготовки из проволоки.

Исходные заготовки (рис. 2.44) для керамических сотовых блоков с теоретическим количеством 900 отв/кв. дюйм, 500 отв/кв. дюйм, 340 отв/кв. дюйм,120 отв/кв. дюйм, создавали из комбинации металлических лент разной толщины (таблица 2.9).

а)

б)

Рис. 2.44. а) металлические заготовки б) заготовки в обечайке

Таблица 2.9. Состав металлических преформ.

	Исполнение I	Исполнение II	Исполнение III
Состав и характеристики наматываемого цилиндра	Лента 0.051 х гофра 0.025 Внешний слой лента 0.051	Лента 0.038 х гофра 0.025 Внешний слой лента 0.038	Лента 0.025 х гофра 0.025 Внешний слой гофра 0.025
Состав внешних обечаек	Гофра 0.038 Лента 0.051 Гофра 0.051 Лента 0.076 Гофра 0.051 Лента 0.1 Гофра 0.051 Лента 0.18	Гофра 0.038 Лента 0.051 Гофра 0.051 Лента 0.076 Гофра 0.051 Лента 0.1 Гофра 0.051 Лента 0.18	Лента 0.038 Гофра 0.038 Лента 0.051 Гофра 0.051 Лента 0.076 Гофра 0.051 Лента 0.1 Гофра 0.051 Лента 0.18

примечание	Для цилиндрических сотовых преформ, изготовленных из титана, вместо ленты толщиной 0.1 мм используется лента толщиной 0.125 мм, а вместо ленты 0.18 используется лента толщиной 0.3 мм.

Подготовленные к окислению преформы запрессовывали в керамические кольца, тщательно контролируя сохранение плоскости оснований цилиндра. Комбинацией лента/гофра создавали заготовки разных форм и размеров, включая керамические теплообменники. Заготовки из порошков металлов создавали классическими и 3d-технологиями.

2.3.2. Синтез керамики оксидированием или нитридизацией металлической заготовки выше температуры плавления металла.

Для большинства металлов процесс образования оксидной керамики протекает при температуре значительно ниже температуры плавления металла. В этом случае процесс создания керамики оптимально проводить за один цикл нагревания-охлаждения, поскольку для большинства металлов термоциклирование частично окисленных заготовок, в связи с различием коэффициентов термического расширения различных фаз, влечет за собой отслоение оксидного слоя от металла или же приводит к образованию трещин и микродефектов. Это в свою очередь приводит к неизбежному ухудшению механических характеристик керамического изделия [186–188; 188; 188; 188].

В зависимости от физико-химических свойств исходного металла, взаимодействие с кислородом может протекать при температуре ниже и выше температуры его плавления. Для железа, титана, никеля и меди процесс окисления протекает ниже точки плавления металла $T_{пл}$. Для легкоплавких металлов, например алюминия, взаимодействие с кислородом происходит выше температуры плавления ($T_{пл}$ = 660°C) [189]. Эксперименты, проведенные с алюминиевой фольгой, показали, что при достижении температуры плавления до 94.9 % металла вытекает из заготовки в виде металлических капель, оставляя тонкие пленки оксида, образовавшегося на его поверхности ранее (рис. 2.45).

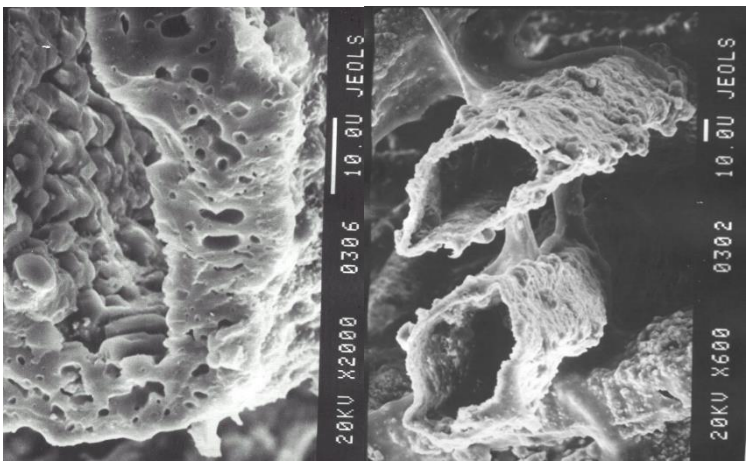


Рис. 2.45. РЭМ-изображение волокон корунда с вытекшим в ходе оксидирования металлическим алюминием.

Итоговые соотношения Al/Al_2O_3 и потери вытекшего алюминия, показывают, что для заготовок из фольги большая часть алюминия теряется, тогда, как в заготовках из алюминиевого войлока не имелось практически никаких потерь. После 800°C толщина оксидной пленки на металле значительно увеличивается, а при 1400°C весь алюминий превращается в оксид. Особенность процесса окисления алюминия состоит в том, что формирующийся слой оксида алюминия становится оболочкой для алюминиевого расплава. Выбор температуры и времени нагрева позволяет контролировать толщину сформировавшегося тугоплавкого слоя оксида, который предотвращает вытекание плавящегося алюминиевого ядра, пока весь металл полностью не окислится при высоких температурах [10; 23].

Процесс полной нитридизации металлов подгруппы титана также протекает при температуре выше температуры плавления металла. При этом образуется жидкая фаза, которая удерживается в объеме образца слоем тугоплавкого стехиометрического нитрида. С появлением расплава внутри нитридной оболочки [190–193] образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на внутренней поверхности внешнего слоя нитрида, что приводит к росту толщины последнего.

Синтез керамики полным оксидированием или нитридизацией металлической при сохранении геометрии металлической заготовки возможно

проводить ниже и выше температуры плавления металла. Подход окислительного конструирования может быть применен к любому металлу, чье окисление требует нагревания до температуры выше точки его плавления. Для проведения процесса необходимо соблюдать следующие правила:

1) формирование на поверхности металлической заготовки слоя тугоплавкого химического соединения металла, который обладает механической прочностью, достаточной чтобы удерживать расплавленный металл и предотвращать его вытекание пока весь металл в заготовке не прореагирует с газом-окислителем;

2) металлическая заготовка должна состоять из структурных элементов, имеющих оптимальное отношение поверхности к объему;

3) процесс создания керамики при температуре выше точки плавления металла рабочие температуры и времена нагрева) проводится в одну стадию и включает несколько температурных ступеней.

2.3.3. Диффузионное соединение фрагментов исходных заготовок.

Полным оксидированием или нитридизацией металлической заготовки, состоящей из набора объектов заданной формы, создавали трехмерную керамическую структуру, сохраняющую исходную конфигурацию металлических составных частей. Обнаружено, что нуль-, одно- и двухмерные фрагменты, образующие заготовку, после окисления соединяются в местах их контактов в единую керамическую структуру. Диффузионное соединение металлической фольги, войлока, сетки, проволоки и порошков в процессе оксидирования наблюдали для всех исследуемых металлов.

На микрофотографиях (рис. 2.46) поперечных срезов гематитового и рутильного сотовых керамических блоков представлен общий вид мест контактов керамики после окисления металла. Гофрированные и плоские элементы заготовки образовали в точках контакта единую структуру.

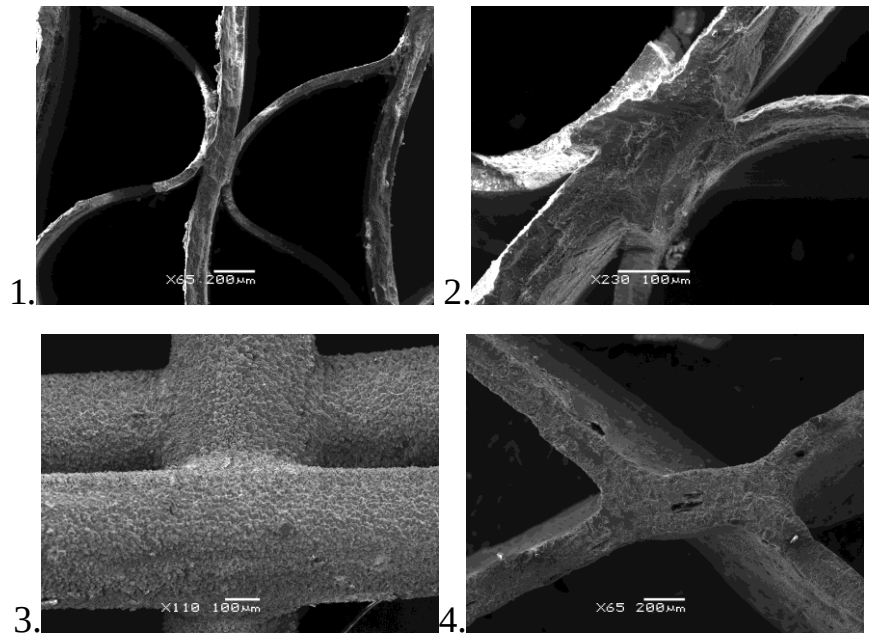


Рис. 2.46. РЭМ-изображения мест контактов элементов заготовки после оксидирования: 1, 2 фрагменты блока на основе рутила (TiO_2); 3 сетки, 4 блока на основе гематита (Fe_2O_3).

На оптических микрофотографиях поперечного шлифа блока на основе бунзенита (NiO) (рис. 2.47) видно диффузионное соединение элементов заготовки в местах контакта.

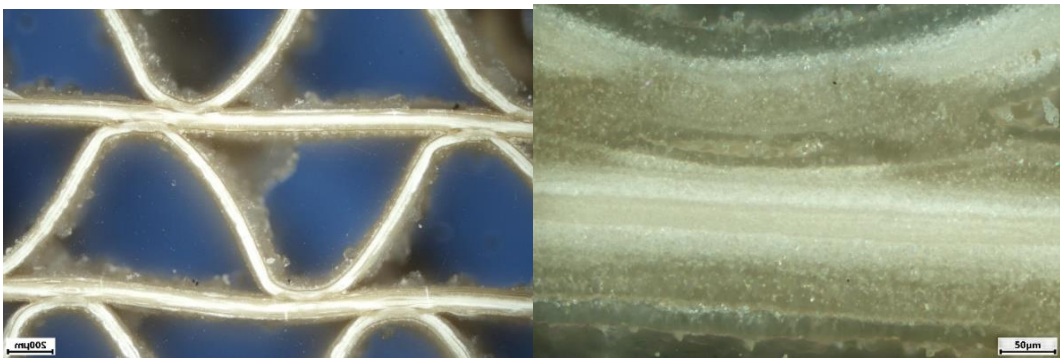
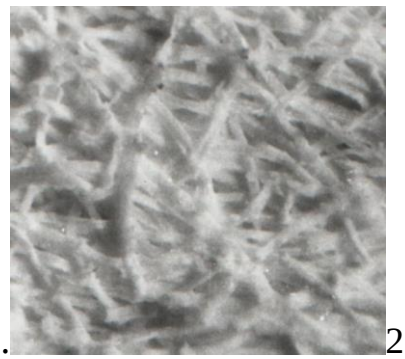
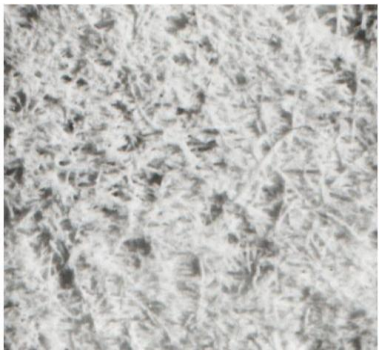


Рис. 2.47 Оптические микрофотографии поперечных шлифов мест контактов элементов заготовки керамики на основе бунзенита (NiO).

Для керамических волокнистых структур также характерно диффузионное соединение волокон в местах их контакта в процессе их оксидирования. Металлический войлок, спрессованый в заготовки с разной геометрией и плотностью, после окисления образует монолитную структуру, состоящую из переплетенных волокон оксида или нитрида соответствующего металла (рис. 2.48).

1.  2. 

3. 4.

Рис. 2.48. Вид фильтрующего слоя, состоящего из переплетенных волокон оксида алюминия (1), (2) (МБС 9 увеличение x*7); оптические микрофотографии диффузионно соединенных фрагментов корундовых волокон (3), корундового войлока (4).*

Такая структура обеспечивает большую геометрическую площадь поверхности и превосходную механическую прочность. Это делает волокнистые керамические материалы перспективными для использования в технологиях фильтрования и для изготовления носителей катализаторов [164].

Образование в процессе оксидирования металлического войлока керамической структуры с диффузионно соединенными волокнами, сохраняющей исходную форму заготовки, позволяет создавать керамические волокнистые изделия с развитой поверхностью (рис. 2.49).

Рис. 2.49. Изображение волокнистого керамического фильтра на основе рутильного войлока.

Свойства керамического волокнистого слоя можно изменять покрытием металлических нитей порошками соответствующих оксидов с разными размерами и формой частиц. На рис. 2.50 представлены фрагменты керамического войлока, покрытого порошком оксида.

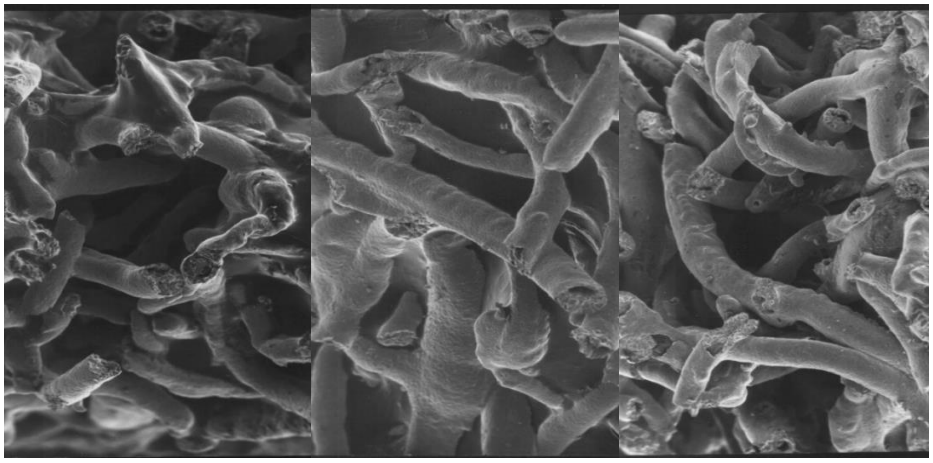


Рис. 2.50. РЭМ-изображения керамических волокн, покрытых слоем диффузионно соединившихся с ним порошком их оксидов.

На микрофотографиях видно, что окисленный металл полностью повторяет форму исходного металлического войлока, каждое волокно которого (рис. 2.51) представляет собой керамическую нить с кристаллами на ее поверхности. Волокна и частицы порошка оксида за счет диффузионного соединения образовали единую керамическую структуру. Кристаллы покрывают как поверхность нитей, так и участки между волокнами.

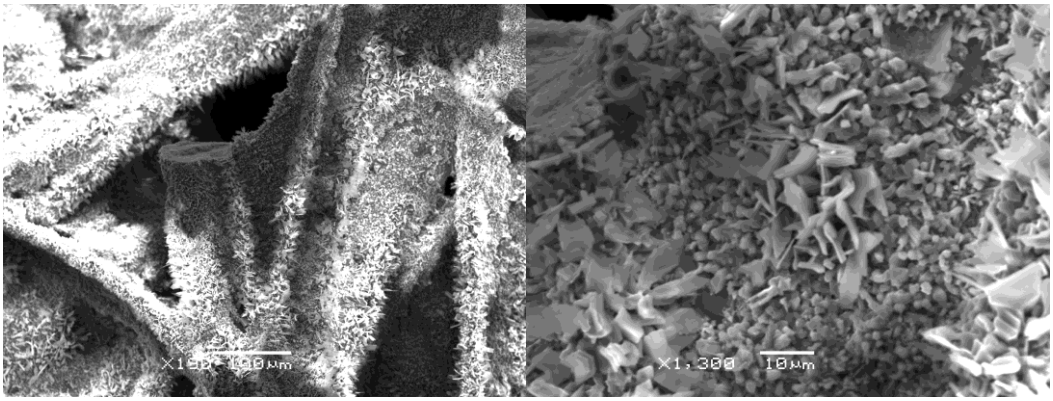


Рис. 2.51. Фрагмент волокнистой керамики с местами контакта волокон и керамической нити с частицами порошка оксида на ее поверхности.

При создании керамических сотовых структур на основе нитридов титана, циркония и гафния установлено, что диффузионное соединение элементов заготовок в процессе азотирования затруднено. Анализ морфологии поверхности поперечных шлифов образцов композитов на основе нитридов титана и циркония показал, что для нетравленных заготовок места диффузионного соединения гофры и ленты представляют непрочный точечный контакт или диффузионное соединение, не происходит совсем (рис. 2.52). Установлено, что диффузионному соединению азотируемых металлических элементов препятствует кислородсодержащая пленка на поверхности металла. При высокотемпературной нитридизации пленка на поверхности керамики сохраняется, трансформируясь в оксинитрид.

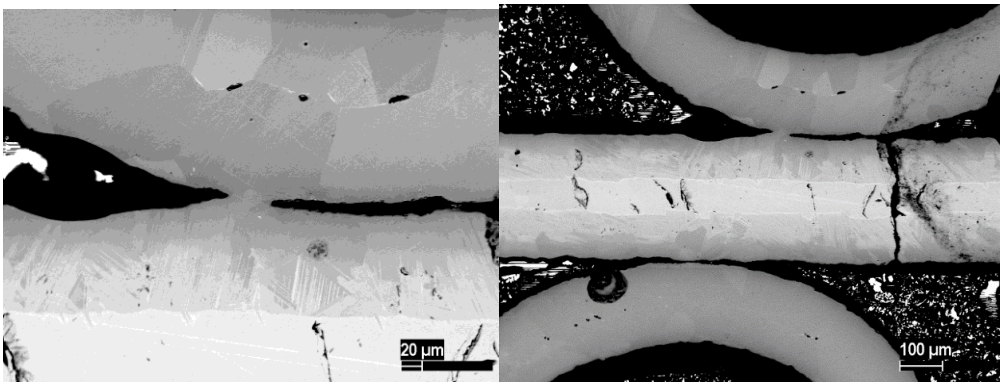


Рис. 2.52. РЭМ-изображение поперечного сечения фрагмента сотового блока из нитрида титана.

Для исследования влияния поверхностных кислородсодержащих пленок на процесс формирования компактной структуры, оксидный слой на поверхности металлических элементов снимали травлением в растворе HF, заготовку собирали в герметичном боксе в инертной атмосфере. Затем травленую заготовку направляли на высокотемпературное азотирование или предварительное диффузионное сваривание в вакуумной печи при температуре 0,85L с последующим азотированием. В обоих случаях происходило надежное диффузионное соединение элементов заготовки с образованием керамической сотовой структуры (рис. 2.53).

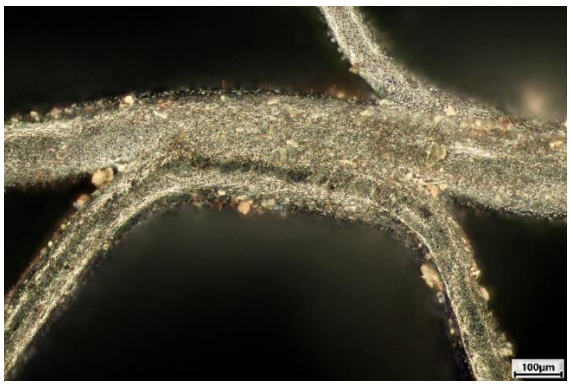


Рис. 2.53. РЭМ-изображение места диффузионного соединения азотированной заготовки из циркония с очищенной от оксидной пленки поверхностью.

Установлено, что, -дву, - одно- и нуль-мерные элементы металлической заготовки (металлические ленты, волокна и частицы) в процессе оксидирования образуют керамическую монолитную структуру, повторяющую форму исходной заготовки. Между оксидами и элементами заготовок, выполненных из разных металлов, диффузионное соединение не происходит. Поэтому порошки тугоплавких оксидов циркония и алюминия можно использовать в качестве инертного слоя, предотвращающего взаимодействие между оксидируемой заготовкой и подложкой. Кислород, сорбированный на поверхности азотируемых металлов, препятствует диффузионному соединению элементов заготовок и поверхности азотируемых металлических элементов требуют предварительной обработки или диффузионной сварки.

2.3.4. Диффузионные механизмы. Образование слоев и полостей.

Формирование керамики происходит в результате полистадийного процесса оксидирования металлических заготовок с образованием нового термодинамически устойчивого химического соединения. Процесс сопровождается увеличением объема керамического изделия. Оксидирование металлических заготовок из железа, меди, никеля, алюминия, титана и твердых растворов металлов происходит по диффузионному механизму и контролируется кинетикой диффузии на большие расстояния. Свободный доступ кислорода ко всем фрагментам заготовки обеспечивает непрерывность

последовательности фазовых и структурных изменений. Количество окислителя, подаваемого к металлической заготовке, должно быть достаточным для обеспечения баланса двух механизмов в результате которого происходит непрерывный рост решетки оксида. Диффузионный механизм образования структурированной малодефектной керамики в полной мере реализуется при условии, что диффузия металла на поверхность сопровождается заполнением освобождающегося пространства атомами кислорода, связывающимися с атомами металла на границе раздела металл/ оксид. Если атомы кислорода, связывающиеся с атомами металла, заполняют не все пространство, освобождающееся в результате массопереноса металла на поверхность, то внутри керамики появляются участки с повышенной пористостью или свободный объем (рис. 2.54).

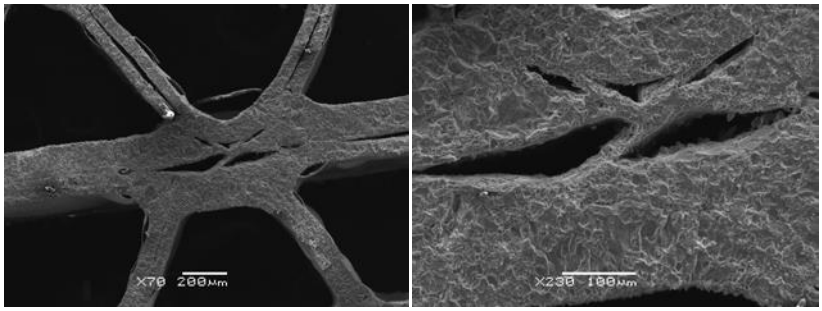
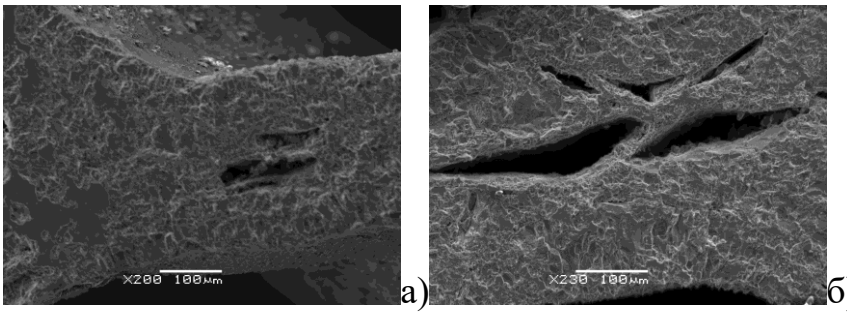


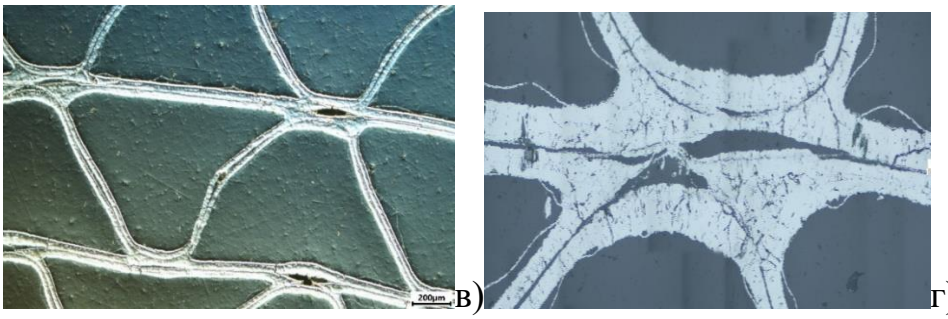
Рис. 2.54. РЭМ-изображения поперечного среза керамического гематитного блока, созданного ОКТК.

При значительном уменьшении концентрации газа-окислителя парциальная диффузия кислорода сильно замедляется, керамика формируется главным образом за счет диффузии атомов металла из объема на внешнюю поверхность оксида. В этом случае образуется оксидная керамика с внутренней полостью, по своим форме и размеру совпадающей с формой фрагмента металлической заготовки. На РЭМ-изображениях поперечных срезов и шлифов керамических сотовых блоков и волокон видно, что в точках контакта элементов заготовки сформировалась керамическая структура, в которой на отдельных участках обнаруживается свободный объем. Величина свободного объема изменяется от геометрического образа, представленного в виде тонкой линии до размера, сопоставимого с толщиной оксидируемого

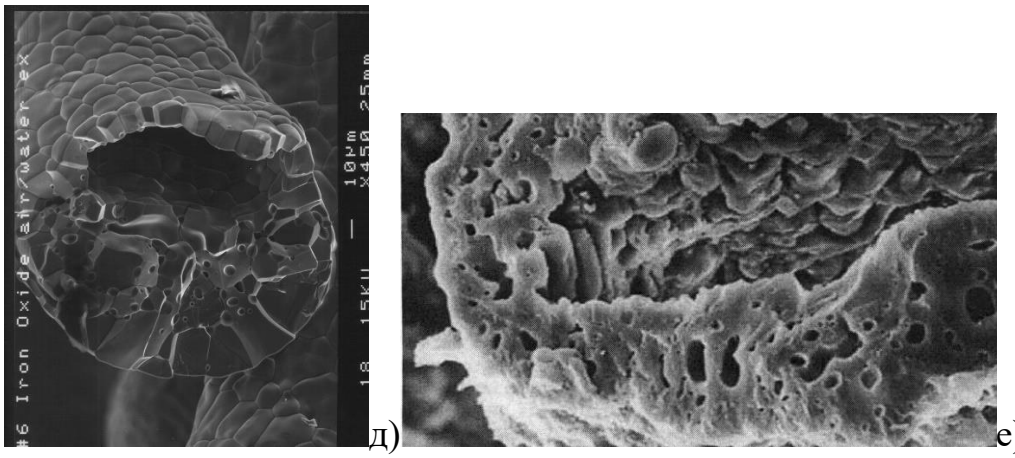
элемента. Из микрофотографий видно, что свободный объем образуется как в местах контакта элементов заготовки, так и внутри самих элементов (рис. 2.55).



а) б)



в) г)



д) е)

Рис. 2.55. Виды полостей в стенках сотовых блоков: ***а,б*** *гематит;* ***в,г*** *рутил;* ***д*** *вологно оксида железа;* ***е*** *волокно корунда.*

Размеры внутренней полости определяются условиями процесса и чистотой исходного металла. Для керамики на основе чистых металлов при обеспечении оптимальной концентрации газа-окислителя свободный объем проявлялся в виде линии. Увеличение количества примесей в исходном металле приводило к увеличению свободного объема (рис 2.56).

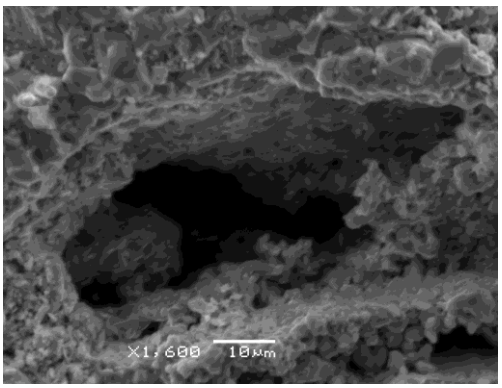


Рис. 2.56. РЭМ-изображение свободного объема, образовавшегося при оксидировании железной заготовки.

Оксидированием чистых металлов в атмосфере воздуха созданы керамические изделия с минимальным свободным объемом. Однако, уменьшение концентрации кислорода в реакционной атмосфере или в ее части приводило к образованию свободного объема. Экспериментально установлено, что концентрация кислорода обратно пропорциональна объему полости, который в предельных случаях становится равным объему исходного металлического элемента. Увеличение свободного объема приводило к увеличению геометрических размеров керамических изделий и изменению их функциональных характеристик. Так, проход в каналах в сотовых блоках уменьшался вплоть до полного закрытия и сотовый блок становился непригоден к эксплуатации. При изготовлении керамических волокнистых фильтров оксидированием композиций из металлического войлока, покрытого металлической сеткой, вследствие появления свободного объема внутри волокон уменьшалась газовая проницаемость изделия. Изучение процесса превращения металла в керамику показало, что свободный объем присутствует во всех без исключения геометрических формах окисленных исходных элементов вне зависимости от парциального давления кислорода. Он может представлять собой геометрический образ в виде линии, точки, областей с повышенной пористостью или полостей.

Оценку влияния парциального давления кислорода на размер внутренней полости проводили измерением содержания кислорода в процессе оксидирования заготовок из железной фольги, сетки, титановой фольги и

проволоки в печи с контролируемым сообщением с внешней атмосферой [194].

Керамика, созданная при максимальном содержании кислорода в камере печи 5 и 10 и 18 % об., характеризуются наличием внутренней полости. На РЭМ-изображениях поверхности поперечных сколов керамики видно, что при содержании кислорода 18 об.% (рис. 2.57) свободный объем присутствует в виде геометрического образа.

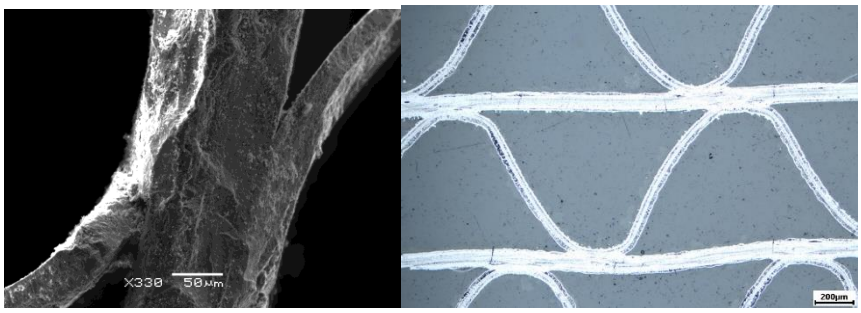


Рис. 2.57. РЭМ-изображение поперечного сечения керамики, синтезированной при 18 об. % кислорода

При снижении парциального давления кислорода в реакционной камере свободный объем между окисленными слоями вдоль плоскости или оси симметрии увеличивается. Керамика, созданная в атмосфере с содержанием кислорода не выше 10 об. % (рис. 2.58), характеризуются увеличением свободного объема, особенно в местах контакта элементов заготовки и геометрических центрах плоскостей.

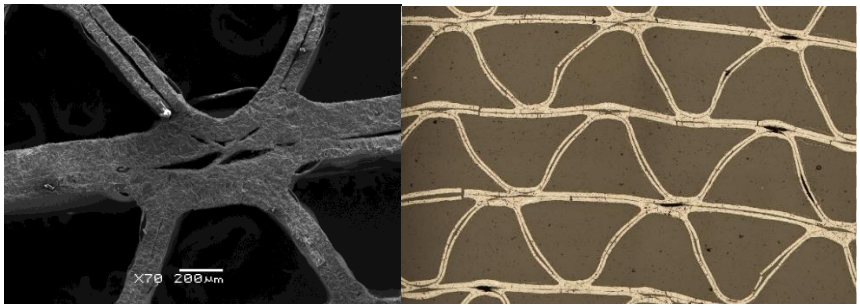


Рис. 2.58. РЭМ-изображение поперечного сечения керамики, синтезированных при 10 об. % кислорода.

Уменьшение содержания кислорода до 5 об. % (рис. 2.59) приводит к образованию керамики величина свободного объема в которой приближается к толщине исходной фольги или проволоки.

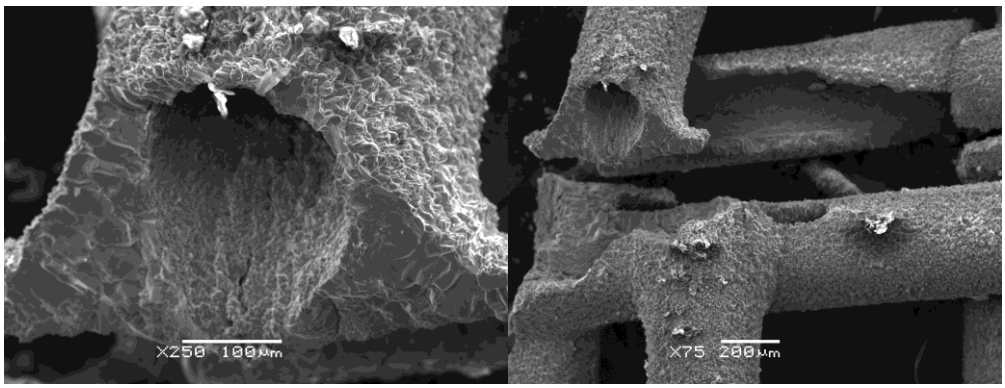


Рис. 2.59. РЭМ-изображение поперечного сечения керамики, синтезированной при 5 об. % кислорода и фрагмента оксидированной металлической сетки с волокнами в виде трубок.

Для исследования эффекта различия коэффициентов диффузии металла и окислителя в изменении формы и в формировании заданного размера керамического изделия был проведен эксперимент с параллельным окислением железных фильтров длиной 650 мм при 800 °С в течение 4,5 суток (№№1-7) [194].

Таблица 2.10. Газовая проницаемость фильтров.

№ фильтра	Плотность сетки, отв "	Проницаемость см/мин
1	100 x100	132.6
2	100 x100	104.5
3	100 x100	61.3
4	100 x100	26.4
5	100 x100	14.7
6	100 x100	8.4
7	100 x100	22.0
8	100 x100	200
9	100 x100	186.9
10	100 x100	187
11	100 x100	183
12	100 x100	217

Газовая проницаемость (таблица 2.10) для верхнего и нижнего фильтров отличается более чем на 30%. Установлено что газовая проницаемость фильтров уменьшалась вследствие закрытия отверстий в сетке в результате роста керамики, обусловленного преобладающей диффузией металла на

поверхность оксид/кислород (рис.2.59). При этом металлические волокна преобретали форму керамических трубок с величиной свободного объема, определяемой парциальным давлением кислорода [194].

На РЭМ - изображениях оксидированных волокон представлены формы свободного объема: геометрический образ (рис. 2.60), трубка с размером внутренней полости от минимального до диаметра исходного волокна (рис. 2.59).

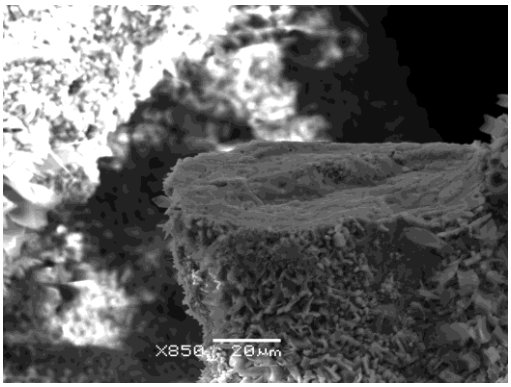


Рис. 2.60. РЭМ-изображение торцевой части керамического волокна из гематита.

При оксидировании титанового проката толщиной 300 мкм с оптимальным соотношением парциальных коэффициентов диффузии металла и окислителя, свободный объем находится в центре образца в месте встречи двух направлений диффузионных потоков виде геометрического образа (рис. 2.61 г) [167]. При недостатке кислорода, диффундирующего в объем металла, происходит образование свободного объема в виде полости, частично заполненной мелкокристаллическим рутилом (рис. 2.61в).

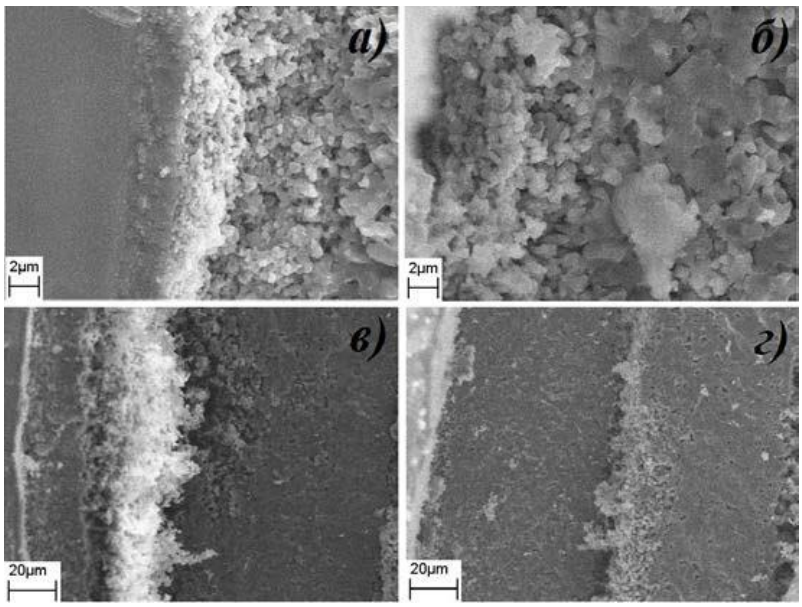


Рис. 2.61. РЭМ-изображения поперечного скола оксидированной титановой фольги, 300 мкм, 875 °С, 48 часов: а и в – с ограничением доступа воздуха; б и г – со свободным доступом воздуха.

Чем ниже концентрация газа-окислителя, определяющая его парциальную диффузию, тем ближе граница свободного объема располагается к поверхности исходного металла. Можно утверждать, что механизм образования свободного объема определяется концентрацией кислорода в области границы с металлом. Снижением парциальной диффузии окислителя в объем объясняется образование свободного объема в одно и двумерных фрагментах заготовок и образование участков с повышенной пористостью или полостей между оксидными слоями при оксидировании трёхмерных металлических фрагментов. Причиной замедления диффузии может стать формирование на поверхности заготовки слоя, препятствующего диффузии одного из компонентов процесса. Так, образование оксидной пленки, препятствующей диффузии азота в объем металла, но не препятствующей диффузии металла в направлении границы металл/окислитель, является причиной образования свободного объема в нитридной керамике (рис. 2.62).

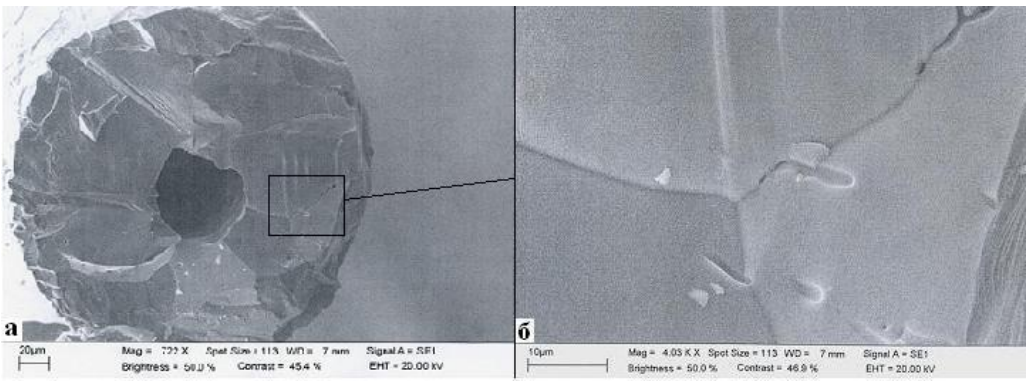
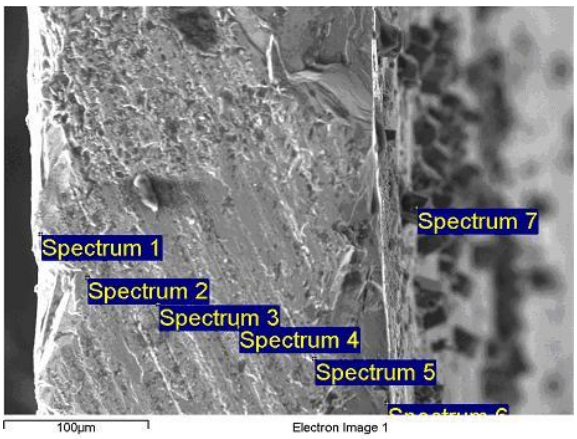


Рис. 2.62. РЭМ-изображения поперечного скола трубки из нитрида титана

а – общий вид скола; б – границы зерен.

В керамике, синтезированной азотированием проволоки и пластин титана, циркония и гафния в атмосфере газообразного азота классификации "особо чистый" (рис. 2.63) свободный объем не образуется. Согласно данным элементного анализа, кислород (26.44 ат %), содержится лишь в приповерхностном слое оксинитрида.

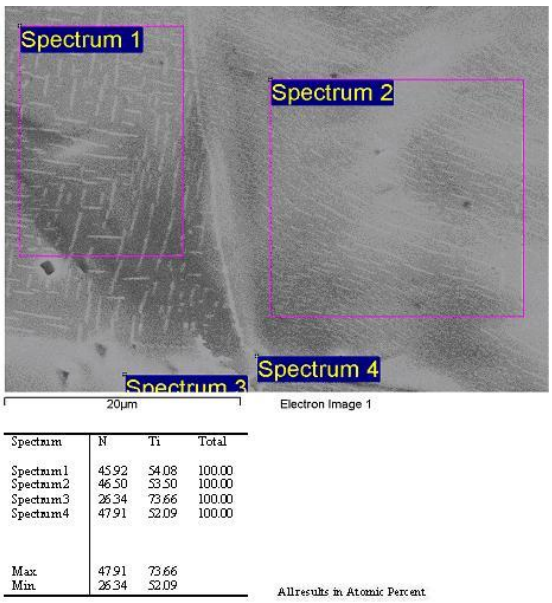


Spectrum	C	N	O	Ti	Total
Spectrum1				100.00	100.00
Spectrum2	6.92			93.08	100.00
Spectrum3	13.01	34.19		52.80	100.00
Spectrum4	12.69	22.71		64.60	100.00
Spectrum5		16.00		84.00	100.00
Spectrum6	38.20	28.31	26.44	7.04	100.00
Spectrum7	10.23	53.22		36.55	100.00
Max	38.20	53.22	26.44	100.00	
Min	6.92	16.00	26.44	7.04	

All results in Atomic Percent

Рис. 2.63. РЭМ изображение поперечного скола пластины из нитрида титана синтезированного в атмосфере чистого азота.

Отсутствие кислорода в реакционной атмосфере приводит к образованию на поверхности и в объеме образца плотного нитрида (рис. 2.63, 2.64).

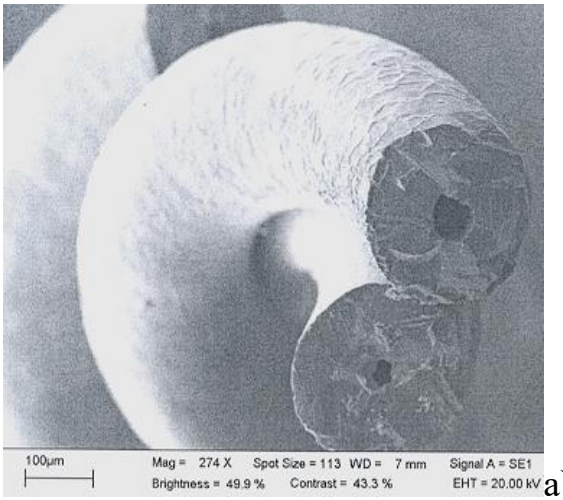


Spectrum	N	Ti	Total
Spectrum1	45.92	54.08	100.00
Spectrum2	46.50	53.50	100.00
Spectrum3	26.34	73.66	100.00
Spectrum4	47.91	52.09	100.00
Max	47.91	73.66	
Min	26.34	52.09	

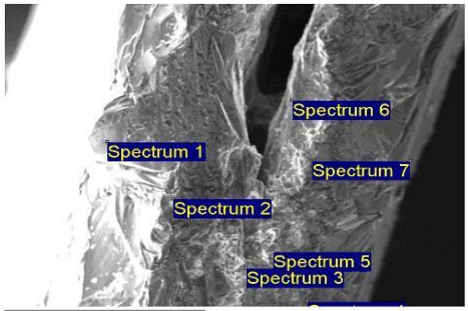
All results in Atomic Percent

Рис. 2.64. РЭМ изображение поверхности пластины из нитрида титана.

Введение в атмосферу азота 5 об.% кислорода приводит к появлению полости, имеющей вид канала (рис. 2.65).



а)



Spectrum	C	N	O	Ti	Total
Spectrum1	5.10			94.90	100.00
Spectrum2	18.09	7.32	38.08	36.50	100.00
Spectrum3		52.39		47.61	100.00
Spectrum4		59.89		40.11	100.00
Spectrum5	26.98	35.04	26.51	11.47	100.00
Spectrum6	11.71	31.29		57.00	100.00
Spectrum7	26.49	31.16	31.00	11.35	100.00
Max	26.98	59.89	38.08	94.90	
Min	5.10	7.32	26.51	11.35	

All results in Atomic Percent

б)

Рис. 2.65. РЭМ изображение поперечного скола спиралей из нитрида титана (а) и поперечного скола пластины из нитрида титана (б), полученные нагреванием в азоте, содержащем 5 об. % кислорода.

Нитридизацией титановых пластин в атмосфере, содержащей 5 об. % кислорода, создана керамика со свободным объемом. Исследование состава нитрида, что на внутренней поверхности керамики присутствует слой, содержащий более 30 ат. % кислорода.

Образование свободного объема, повторяющего геометрию исходной заготовки, установлено для металлов подгруппы ванадия. Керамику нитрида ниобия, содержащую свободный объем, создавали при температуре ~ 1000 °С добавлением в реакционную камеру 20 $см^3$ кислорода, формируя на поверхности металлокерамического композита тонкий оксидный слой, препятствующий диффузии азота. Диффузия азота внутрь преформы прекращалась, и в условиях преобладания парциальной диффузии ниобия в керамике формировался свободный объем, повторяющий геометрию исходной заготовки. Для заготовки в виде стержня полость имеет вид трубки, диаметр которой зависит от времени генерирования запирающего слоя.

На рисунке 2.66 представлены РЭМ-изображения поперечных сколов образцов компактного нитрида ниобия с внутренним свободным объемом.

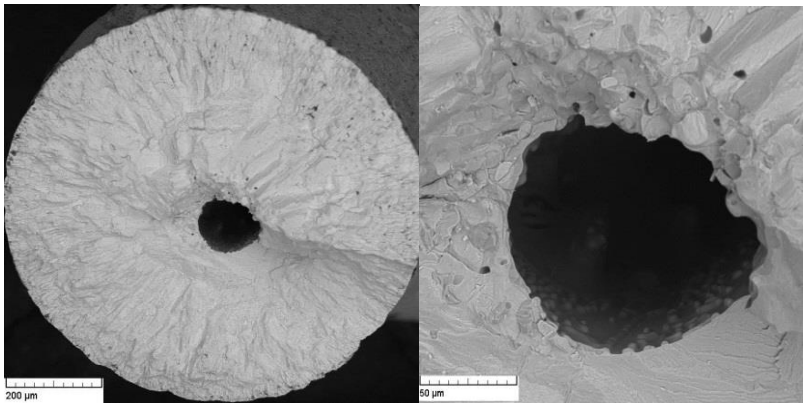


Рис.2.66. РЭМ-изображения поперечных сколов керамики нитрида ниобия со свободным объемом.

Введение кислорода в реакционную атмосферу приводит к образованию пор по границам зерен в объеме (рис. 2.66) и на поверхности образцов (рис. 2.67).

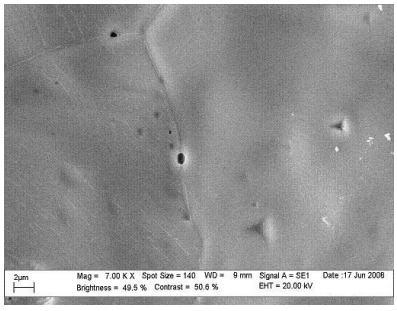


Рис. 2.67. РЭМ изображение границ зерен нитрида титана на поверхности пластины.

Компактные нитриды, синтезированные в атмосфере чистого азота, не содержат полостей или каналов (рис. 2.68).

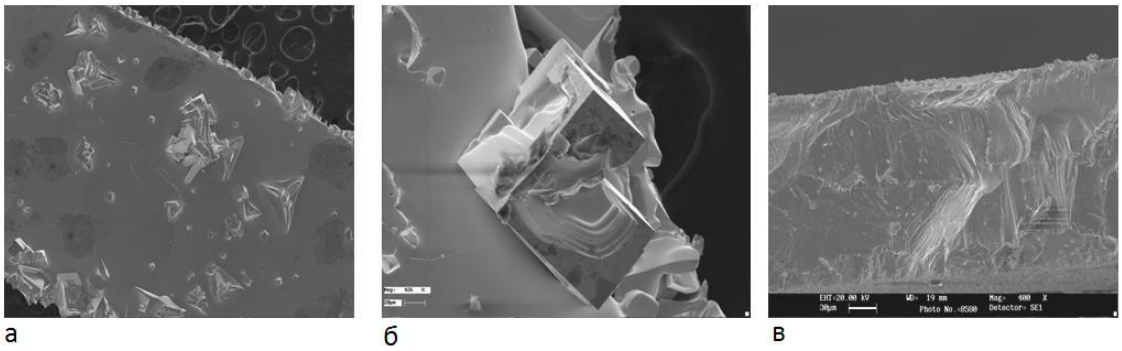


Рис. 2.68. РЭМ-изображение свободной поверхности (а, б) и поперечного скола (в) пластины нитрида циркония.

Контролируя состав реакционной атмосферы можно влиять на микроструктуру и морфологию керамики. Введение в реакционную среду 5 об. % кислорода приводит к появлению в керамике внутреннего свободного объема, форма которого определяется формой исходной металлической заготовки.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Создание трехмерной керамической структуры полным оксидированием металлической заготовки, состоящей из набора объектов заданной формы, сохраняющей исходную конфигурацию металлических составных частей для титана, железа и меди возможно при проведении процесса оксидирования за один цикл нагрева – охлаждения. Для перечисленных металлов металлокерамические композиты с имеют низкую прочность и не устойчивы к быстрому нагреву и охлаждению. Это связано с образованием на начальном этапе синтеза многослойных структур, где слои разделены участками с высокой пористостью. Для металлокерамических композитов с небольшим количеством металла, при механическом или температурном воздействии происходит отслаивание керамического слоя от металлического ядра. После расходования металла в результате последовательности фазовых и структурных изменений в процессе оксидирования формируется плотная низкопористая керамическая структура с высокими механическими

свойствами. В случае алюминия и никеля вследствие структурных особенностей металлокерамических композитов, отслаивания керамического слоя от металла при механическом воздействии и термоударе не происходит, поэтому металлокерамические композиты на основе никеля и алюминия могут использоваться наравне с керамикой.

В процессе оксидирования, нуль-, одно- и двухмерные фрагменты, составляющие заготовку, соединяются в местах их контактов в единую керамическую структуру. Соединение металлической фольги, войлока, сетки, проволоки и порошков в процессе оксидирования является результатом взаимной диффузии металла и кислорода на большое расстояние. Диффузионное соединение в процессе оксидирования подтверждено для всей группы исследуемых металлов.

Создание керамики полным оксидированием металлических заготовок возможно проводить при температуре ниже и выше температуры перитектической реакции. Оксидирование выше температуры перитектики протекает с образованием жидкой фазы, удерживаемой в объеме образца тугоплавким химическим соединением. Для успешного проведения процесса необходимо формирование на поверхности металлической заготовки слоя тугоплавкого химического соединения металла, который обладает механической прочностью, достаточной чтобы удерживать расплавленный металл и предотвращать его вытекание пока весь металл в заготовке не прореагирует с газом-окислителем. Все структурные элементы металлической заготовки должны иметь оптимальное отношение поверхности к объему, в котором не может создаться количество расплава, способного разрушить слой тугоплавкого соединения. Процесс создания керамики при температуре выше точки плавления для каждого металла основан прогнозировании последовательности фазовых и структурных изменений в процессе оксидирования и включает несколько температурных ступеней, необходимых для осуществления этой последовательности.

Качество керамики, создаваемой полным оксидированием металлов, зависит не только от состава атмосферы и температурно-временного режима, но и от чистоты металла (наличие азота, углерода и других примесей) и способа его получения (горячая или холодная прокатка, количество дислокаций, пор и дефектов решетки, очистка водородом, и т.д.). Эти факторы определяют протекание процессов диффузии окислителя и металла на большие расстояния, изменяя парциальные коэффициенты диффузии металла и кислорода, что в свою очередь приводит к изменению макроструктуры синтезируемой керамики. Формирование макродефектов в виде свободного объема в области контакта керамики и металлического остатка, происходит в результате изменения соотношения коэффициентов диффузии кислорода от поверхности оксид/кислород в зону реакции оксид/металл и диффузии металла на поверхность керамики. В результате преобладания диффузии металла на поверхность керамики и отсутствии или ограничении конкурирующего процесса диффузии кислорода внутрь к границе керамики с металлическим остатком, форма конечного керамического изделия может значительно изменяться. Экспериментальные данные по образованию свободного объема подтверждаются данными о коэффициентах диффузии металлов и кислорода через слой оксида и температурными зависимостями коэффициентов диффузии металла и кислорода в соответствующих оксидах. Оценка значений парциальных коэффициентов диффузии D_0 и энергий активации U подтверждают положение, что образование керамики происходит в результате встречной диффузии атомов металла и кислорода на большие расстояния через образовавшийся слой оксида. Реализация в ходе реакции двух механизмов: транспорта кислорода в объем металла и диффузия металла на поверхность раздела обуславливает наличие в керамике или ее фрагментах внутренней полости, что является характерным признаком окислительного конструирования. Анизотропия формы полости соответствует анизотропии формы фрагментов металлической заготовки. Кинетика процесса оксидирования на начальном этапе определяется диффузией атомов металла

через слой твердого раствора, а при образовании керамики - диффузией атомов металла через образовавшийся слой оксида. Установление условий, при которых различие парциальных коэффициентов диффузии компонентов реакции приводит к образованию свободного объема позволяет прогнозировать изменение и сохранять заданные размеры керамического изделия.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Оксидированием металлических заготовок из титана, железа, никеля, меди, алюминия, состоящих из набора объектов заданной формы, созданы керамические изделия на основе высших термодинамически устойчивых оксидов, сохраняющие исходную конфигурацию металлических составных частей;

2. В результате полистадийного процесса оксидирования нуль-, одно- и двухмерные фрагменты, составляющие заготовку, соединяются в местах их контактов в единую керамическую структуру. Соединение металлических фрагментов является результатом взаимной диффузии металла и кислорода на большое расстояние;

3. Установлено, что при формировании на поверхности металлической заготовки прочного слоя тугоплавкого химического соединения, возможно создавать керамику при температуре выше температуры перитектики. Образующаяся жидкая фаза удерживается в объеме образца тугоплавким химическим соединением;

4. Доказано, что результатом различия парциальных коэффициентов диффузии металла и окислителя при оксидировании одно- и двумерных фрагментов металлических заготовок является образование трехмерных дефектов в виде свободного объема;

5. Доказано, что величина внутреннего свободного объема в керамике или ее фрагментах определяется соотношением парциальных коэффициентов диффузии металла и окислителя. Анизотропия формы свободного объема соответствует анизотропии формы фрагментов металлической заготовки.

2.4 Композитная кислородная керамика.

2.4.1 Синтез композитной керамики на основе корунда и алюмомагниевой шпинели

В процессе изготовления корундовых волокон прямым окислением алюминия [23] было установлено, что активное окисление алюминия происходит при температуре выше 1200°С. Исходный алюминиевый войлок содержал до 5.00 % масс. магния, который при низких температурах имеет большее сродство к кислороду, чем алюминий. Рентгеноструктурным анализом керамики с разным временем окисления было обнаружено, что окисление магния начиналось при более низкой температуре и протекало быстрее, чем окисление алюминия. На начальном этапе формирования керамики образуется оксид магния MgO, который при подъеме температуры, взаимодействует с образующимся оксидом алюминия с образованием алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$. Алюминий при 700°С образует γ-Al_2O_3, который в интервале 800-1000°С переходит в α-Al_2O_3 (корунд). После окисления всего металла, керамические волокна состояли из α-Al_2O_3 (корунд) и твердого раствора алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$ в α-Al_2O_3. Варьируя содержанием магния в исходном сплаве можно синтезировать шпинель содержащую керамику или чистую шпинель, для создания которой требуются высокодисперсные порошки исходных оксидов и температура ~1400°С [195]. Полным оксидированием алюмомагниевых сплавов создали содержащую шпинель керамику, имеющую плотность, близкую к теоретической и высокую механическую прочность [23].

2.4.2. Металлокерамика на основе никель/оксид и сплавов железо-никель-оксид-шпинель.

Керамические материалы на основе шпинелей Fe_3O_4 и $NiFe_2O_4$ представляет интерес вследствие своей высокой электропроводности и коррозионной стойкости. Одностадийный синтез изделий из композиционных материалов на основе смеси оксидов железа и шпинели $NiFe_2O_4$ проводили на металлических заготовках из сплавов на основе железа и никеля различных

составов (масс. %) – 15Fe/85Ni, 30Fe/70Ni, 50Fe/50Ni и 60Fe/40Ni из листового проката толщиной 1.5 мм, изготовленные в виде равностороннего треугольника со стороной 18 мм с выпуском высотой 20 мм [196].

Прямым оксидированием железоникелевых сплавов в интервале температур 950 – 1200 °С изготавливали керамические и металлокерамические изделия, сохраняющие форму исходной заготовки. Подбором условий синтеза создавали композиты, слоистые и однородные структуры. Так, при 1150 °С в течение 72 часов образуется двуслойная керамика, состоящая из смеси оксидов железа во внешнем слое и оксида никеля во внутреннем. Снижение температуры до 1000-1100°С позволяет создать плотную керамику без трещин (рис. 2.69).

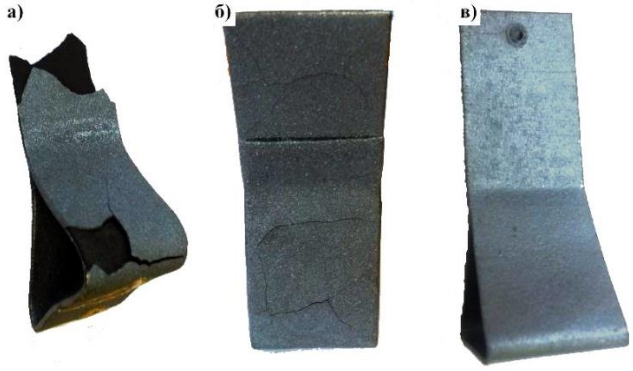


Рис. 2.69. Внешний вид керамических электродов, синтезированных при: а) 1150 °С 72 часа; б) 1150 °С 20 часов; в) 1000 °С 20 часов

Образование керамики, содержащей фазу железоникелевой шпинели:

$$Fe_2O_3 + NiO = NiFe_2O_4 \quad (2.20)$$

исследовали для сплавов состава: 15 % масс железа, 85 % масс никеля (15Fe/85Ni) и 30 % масс железа, 70 % масс никеля (30Fe/70Ni). из которых изготовили прокат. РФА поверхности и объема керамики, полученной из сплавов этих двух составов, показывают присутствие двух фаз: оксида никеля и магнетита. Фаза железоникелевой шпинели отсутствует. На основании дифрактограмм керамики, синтезированной из сплава состава 30%Fe/70%Ni, установлено, что составы исходных сплавов необходимо скорректировать в сторону увеличения содержания массовой доли железа: 50 % масс железа, 50

% масс никеля (15Fe/85Ni) и 60 % масс железа, 40 % масс никеля (30Fe/70Ni) [196].

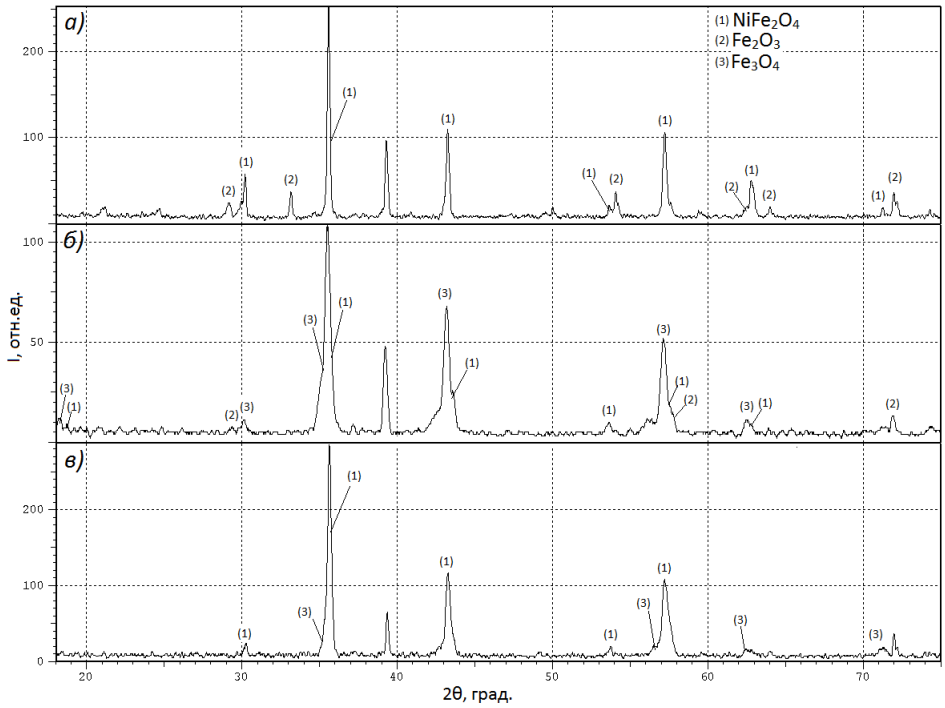


Рис. 2.70. Дифрактограммы поверхности керамики 50Fe/50Ni (а –при 1100 ℃, 35 ч. с выдержкой при 750 ℃ 10 ч.; б –при 1050 ℃, 35 ч. с выдержкой при 750 ℃ 55 ч.; в –при 1100 ℃, 35 ч. с выдержкой при 750 ℃ 55 ч.)

Окислением сплавов 50Fe/50Ni и 60Fe/40Ni при температуре 1050 °С и 1100 °С синтезирована керамика в составе которой содержатся фазы $NiFe_2O_4$, Fe_3O_4, Fe_2O_3. На рисунке 2.70 представлены дифрактограммы керамики, синтезированной из сплава состава 50%Fe/50%Ni. Согласно полученным данным из дифрактограмм, увеличение содержания железа в сплаве приводит к образованию токопроводящих шпинельных фаз в виде $NiFe_2O_4$. По данным дифрактограммы (рис. 74б) на поверхности керамики присутствуют фазы магнетита Fe_3O_4 и шпинели $NiFe_2O_4$, а также следы фазы гематита Fe_2O_3. С повышением температуры с 1050 до 1100 °С для керамики, синтезированной из сплава 50Fe/50Ni, обнаружено увеличение содержания фазы никелевой шпинели $NiFe_2O_4$ (рис. 2.70а,в). С увеличением времени выдержки при 750°С с 10 до 55 часов количество фазы гематита Fe_2O_3 уменьшилось (рис. 2.70в).

Для создания керамики и композитов необходимого состава, с отсутствием трещин и механических дефектов, процесс следует проводить ступенчато. Температура на первом участке кинетической кривой соответствует процессу образования оксидов железа и никеля. Температура второго участка соответствует максимальной рабочей температуре расплавленного криолита. Температура на третьем участке кинетической кривой обеспечивает взаимодействие ранее образовавшегося гематита с избытком оксида никеля без дополнительного поглощения кислорода.;

Представленная на рисунке 2.71 кривая характеризует кинетику окисления сплава 50Fe/50Ni при 1100 °C, 950 °C и 750 °C на воздухе. Поглощение кислорода определяли при температуре 1100 °C и времени 48 часов, затем понижали температуру до 950 °C с выдержкой 48 часов и последующей выдержкой при 750 °C в течение 12 суток. Для пассивирования поверхности керамики температуру кратковременно поднимали до 1100 °C, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 76 часов. Из кинетической кривой (рис. 2.71) следует, что поглощение кислорода идет при температурах 950 °C и 1100 °C. Погрешность измерения массы составила ±0.0001 г.

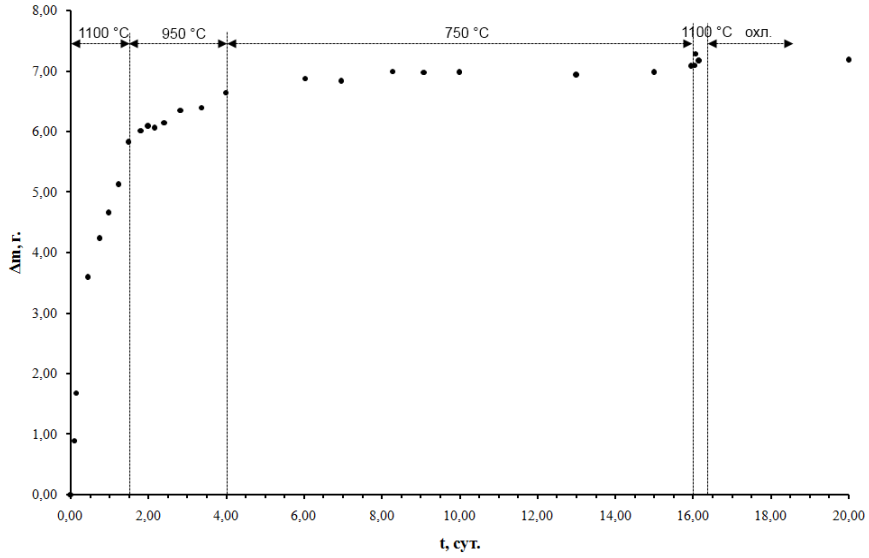


Рис. 2.71. Кинетика окисления сплава состава 50/50 % Fe/Ni

На участке 750 °C изменения массы образца не происходит. Рентгеновские диаграммы, снятые в промежутке от 4 до 16 суток, указывают,

что при этой температуре происходит увеличение количества фазы железоникелевой шпинели. Выдержка при 750 ºС позволяет повысить концентрацию токопроводящей железоникелевой шпинели на поверхности керамики с 3% масс до 9-11% для обоих сплавов.

Ниже показаны результаты рентгенофазового анализа керамики, синтезированной из сплава 60Fe/40Ni при температурах 1050 °С и 1100 °С с выдержкой при 750 ºС (рис. 2.72).

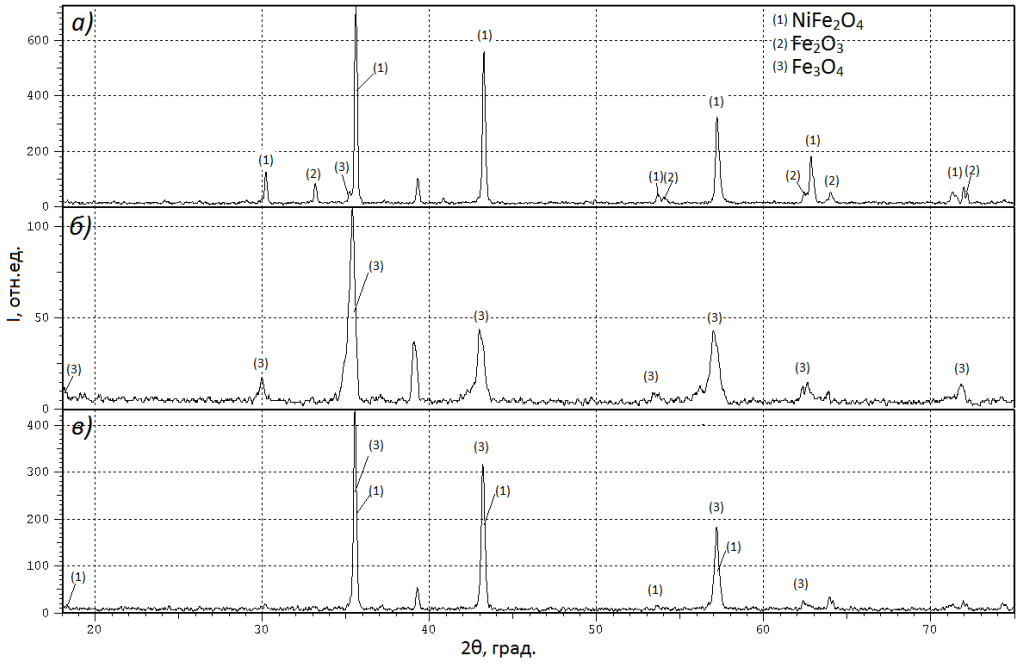


Рис. 2.72. Дифрактограммы с поверхности керамики 60Fe/40Ni (а –при 1100 ℃, 35 ч. с выдержкой при 750 ℃ 10 ч.; б –при 1050 ℃, 35 ч. с выдержкой при 750 ℃ 55 ч.; в –при 1100 ℃, 35 ч. с выдержкой при 750 ℃ 55 ч.)

Из дифрактограммы (рис. 2.72б) видно, что преобладающей фазой является магнетит Fe_3O_4. С повышением температуры с 1050 до 1100 °С, на поверхности керамики фиксируются фазы магнетита Fe_3O_4 и шпинели $NiFe_2O_4$ (рис. 2.72в). С увеличением времени выдержки при 750°С с 10 до 55 часов, количество фазы гематита Fe_2O_3 уменьшилось за счет образования дополнительного количества железоникелевой шпинели.

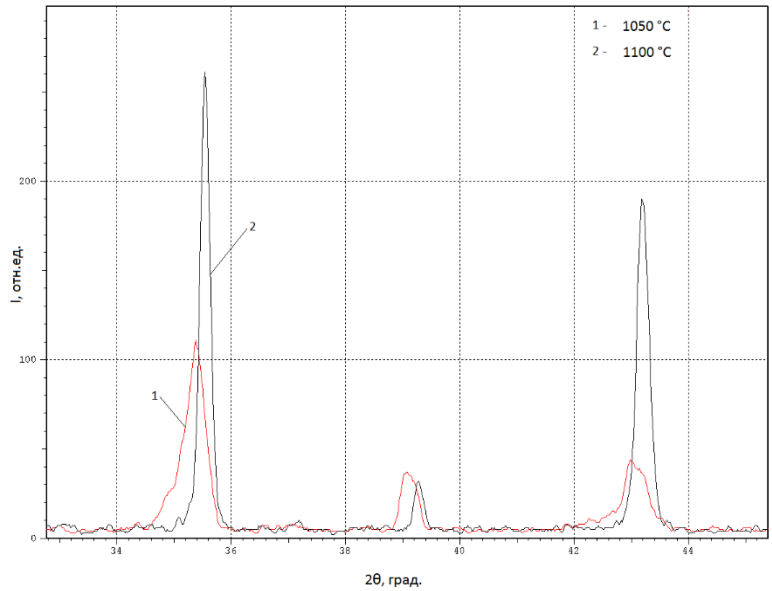


Рис. 2.73.Дифрактограммы основных пиков с поверхности керамики 60Fe/40Ni (1 –при 1050 ℃, 35 ч. с выдержкой при 750 ℃, 55 ч.; 2 –при 1100 ℃, в течение 35 ч. с выдержкой при 750 ℃, 55 ч.)

На рентгенограммах (рис. 2.73) видно, что с повышением температуры с 1050 до 1100 °С для поверхности керамики, синтезированной из сплава 60Fe/40Ni, происходит увеличение содержания фазы никелевой шпинели $NiFe_2O_4$. На рентгенограммах керамики из сплава 50Fe/50Ni с повышением температуры так же отмечено увеличение количества этой фазы.

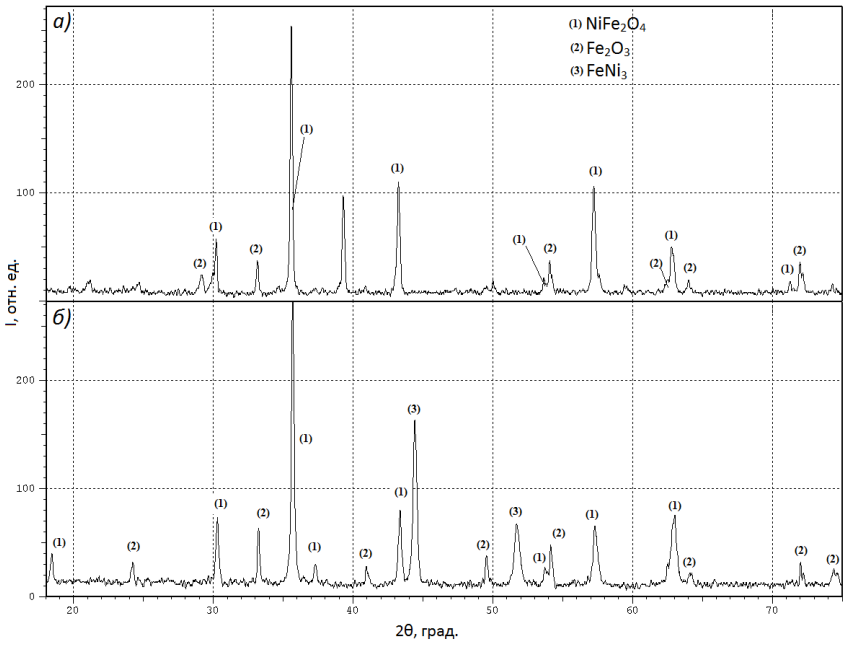


Рис. 2.74. Дифрактограммы керамики 50%Fe/50%Ni, при 1100 ℃, 35 ч. с выдержкой при 750 ℃, 10 ч. (а – с поверхности, б – с объёма)

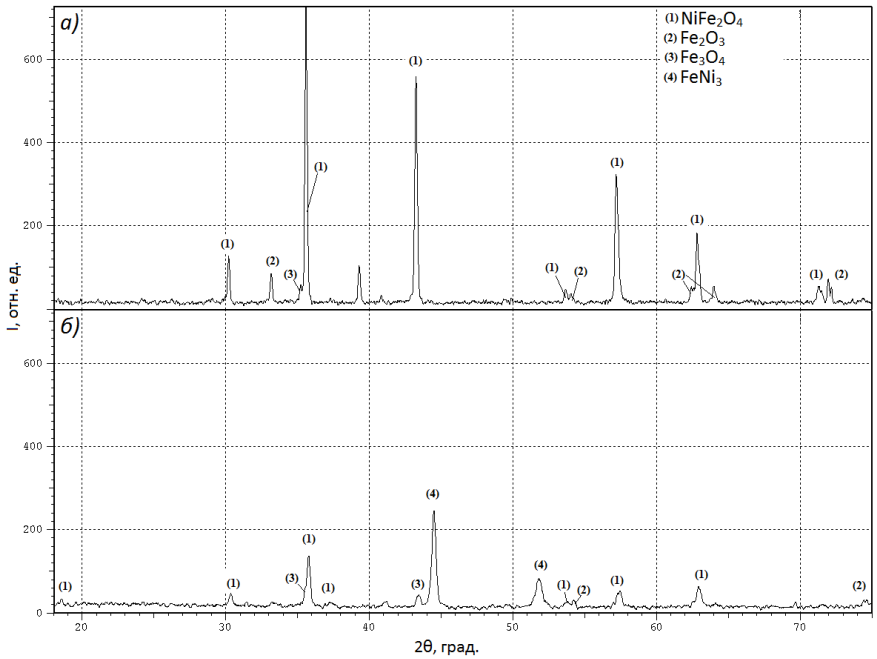


Рис. 2.75. Дифрактограммы керамики 60Fe/40Ni, при 1100 ℃, в течение 35 ч. с выдержкой при 750 ℃ 10 ч. (а – с поверхности, б – с объёма)

В то же время, дифрактограммы приповерхностного и внутреннего слоев керамики, синтезированной из сплавов состава 50Fe/50Ni и 60Fe/40Ni (рис. 2.74, 2.75) показывают, что при одинаковой температуре синтеза, количество фазы железоникелевой шпинели в керамике из сплава с содержанием железа 50% масс больше, чем для керамики из сплава с 60% масс. Во внутреннем слое керамических композитов, синтезированных из обоих сплавов, количество фазы оксида никеля снижается, а количество фазы металлического никеля возрастает. Содержание фазы $FeNi_3$ во внутреннем слое керамики из сплава 50Fe/50Ni выше, чем для состава 60Fe/40Ni, что обуславливает более высокую прочность получаемых керамических композитов.

Данные электронной микроскопии поперечного скола керамики, полученной окислением сплава 50%Fe/50%Ni при 1100 °С в течение 20 ч, подтверждает установленную ранее двухслойную структуру (рис. 2.76).

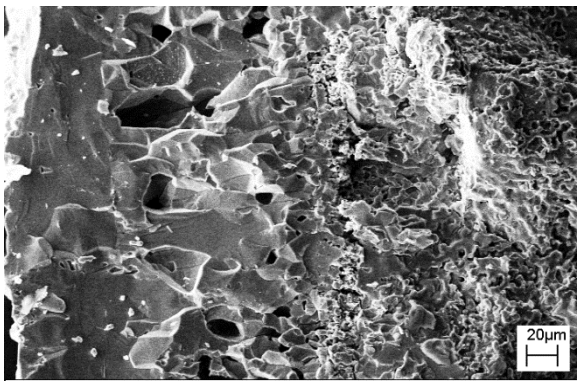


Рис. 2.76. РЭМ-изображение поперечного скола керамики из оксидированной фольги состава 50%Fe/50%Ni, 1100 °С, 20 ч

Слои характеризуются различной морфологией поверхности сколов. Внутренний поликристаллический слой сформирован из кристаллитов неправильной формы с размерами до 10 мкм. Присутствует в значительном количестве пористость с размерами до 6 мкм. Внешний монолитный слой образца, имеет толщину 80 мкм и характеризуется единичной пористостью с размерами до 6 мкм. Между слоями расположена область керамики протяженностью 140 мкм схожая по морфологии скола с внешним слоем. Размер кристаллитов меняется от 8 до 60 мкм при переходе от внутреннего к внешнему слою. Видны поры, достигающие 40 мкм. Обнаруженный слой обеспечивает прочность гетерофазной структуры и высокую межфазовую адгезию.

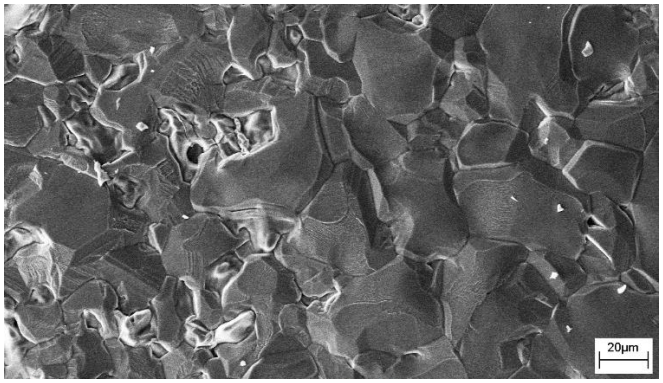


Рис. 2.77. РЭМ-изображение свободной поверхности керамики на основе 50%Fe/50%Ni, 1100 °С, 20 ч

На примере сплава 50%Fe/50%Ni, окисленного при 1050 °С в течение 20 ч (рис. 2.77) показана характерная морфология свободной поверхности керамики. Поликристаллическая структура представлена зернами с размером

15-60 мкм, присутствуют редкие поры, размер которых не превышает 8 мкм, шероховатость поверхности незначительная. Композитная керамика на основе железоникелевых сплавов во внешнем слое в качестве основной фазы содержит оксиды железа, $NiFe_2O_4$, а во внутреннем - оксид никеля и металлический никель.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полным оксидированием заготовок на основе металлических сплавов, состоящих из набора объектов заданной формы, с сохранением исходной конфигурации синтезированы металлокерамические, градиентные и керамические изделия. В процессе оксидирования в результате последовательности фазовых и структурных изменений формируется плотная низкопористая металлокерамическая или керамическая структура с высокими механическими свойствами. В процессе оксидирования фрагменты, составляющие заготовку, в результате взаимной диффузии компонентов сплава и кислорода на большое расстояние, соединяются в местах их контактов в единую керамическую структуру.

Создание керамики полным оксидированием заготовок из металлических сплавов, можно проводить при температуре ниже и выше температуры перитектической реакции. При этом соблюдаются все закономерности, характерные для аналогичных процессов с металлами включая образование свободного объема как результат изменения соотношения коэффициентов диффузии кислорода от поверхности оксид/кислород в зону реакции оксид/сплав и диффузии компонентов сплава на поверхность керамики. Основой создания керамики прямым оксидированием металлических сплавов является прогнозирование последовательности фазовых и структурных изменений в процессе оксидирования. Эти факторы определяют протекание процессов диффузии окислителя и компонентов сплава на большие расстояния. Парциальная диффузия каждого металла на поверхность керамики определяется его химическим сродством к кислороду. Установлено, что при оксидировании сплавов, первым в химическую реакцию вступает

компонент, обладающий б**о**льшим сродством к кислороду. Компоненты сплава с меньшим сродством вступают в реакцию по мере расходования активного металла, который в процессе оксидирования диффундирует на реакционные поверхности сплав/кислород и керамика/кислород. По мере вступления в реакцию менее активных компонентов сплава, происходит их диффузия на поверхность воздух/металл. В ходе формирования керамики, образовавшиеся оксиды реагируют между собой образованием шпинелей. Длительная выдержка при высокой температуре температуры приводит к увеличению содержания шпинелей за счет связывания свободного оксида активного металла диффундирующим из внутреннего слоя керамики оксидом менее активного. В результате полного оксидирования заготовок из сплавов, образуется содержащая шпинель керамика с плотностью, близкой к теоретической и высокой механической прочностью. Таким образом, для создания керамики на основе оксидированных сплавов необходимо подобрать условия (форма температурной кривой, состав атмосферы), при которых будет соблюдаться необходимый баланс парциальных коэффициентов диффузии компонентов сплава и окислителя. Это условие исключает формирование слоистой керамики с низкими механическими свойствами или образование свободного объема, что позволяет прогнозировать свойства керамики и сохранять заданные размеры керамического изделия.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Оксидированием металлических заготовок из сплавов на основе титана, железа, никеля, магния и алюминия, состоящих из набора объектов заданной формы, созданы керамические изделия на основе высших термодинамически устойчивых оксидов и шпинелей, сохраняющие исходную конфигурацию металлических элементов;

2. Установлено, что формирование керамики прямым оксидированием заготовок из сплавов протекает в соответствии с закономерностями, ранее установленными для индивидуальных металлов: процесс оксидирования может проходить при температуре ниже и выше

температуры перитектики; возможно образование трехмерных дефектов в виде свободного объема как результат различия парциальных коэффициентов диффузии металлических компонентов сплава и окислителя; фрагменты заготовок в результате взаимной диффузии металлов и кислорода на большое расстояние соединяются в местах их контактов в единую керамическую структуру.

3. Доказано, что формирование структуры керамики в процессе оксидирования заготовок из металлических сплавов происходит в результате полистадийного процесса через стадию образования градиентных структур;

4. Установлено, что формирование градиентных структур происходит в соответствии с химическим сродством каждого металла в сплаве к газу-окислителю. Образующиеся в результате оксидирования высшие термодинамически устойчивые оксиды могут вступать в реакцию с образованием шпинелей.

3. ОКИСЛИТЕЛЬНОН КОНСТРУИРОВАНИЕ В АТМОСФЕРЕ АЗОТА.

3.1 Общие сведения о способах реализации процесса азотирования.

В данной работе керамику на основе нитридов титана, циркония и гафния создавали полной нитридизацией металлических заготовок в атмосфере азота при температуре 1500 – 2400 °С в течение 4 – 60 мин. [10; 197; 198].

Азотирование металлических заготовок в виде лент и проволоки проводили резистивным нагревом электрическим током в атмосфере с контролируемым содержанием азота, аргона и других газов [95]. Применяемый подход обеспечивает высокие скорости нагрева и охлаждения. Системой регулирования обеспечивали автоматизированное поддержание температуры образца на заданном уровне в течение всего процесса азотирования, режимов нагрева и охлаждения, а также контроль изменения вольтамперных характеристик. Объектом исследования служили образцы в виде ленты длиной 60.0 и сечением 3.0 × 0.3 мм, изготовленные из фольги титана ВТ1-0 (ГОСТ 19807-74), сечением 3.0 × 0.5 мм из фольги циркония Э-

110 (ТУ 95.166-83) и гафния ГФИ-1 (ГОСТ 22517-77). В течение процесса нитридизации давление азота в реакторе поддерживали на уровне $(1.2 \pm 0.1) \times 10^5$ Па. Температуру в реакторе измеряли пирометром (погрешность ±20°С). Нитридизацию проводили в атмосфере азота (квалификация “ос. ч.”) посредством быстрого (1000°С/мин) нагрева до температуры синтеза (1300–2100°С). Заданную температуру поддерживали в течение 60 мин. Кинетику насыщения титана азотом определяли по привесу массы образца [198]. Погрешность измерения массы составляла ±0.0001 г. В ходе реакции контролировали изменение электрического сопротивления образца.

3.2 керамика на основе нитридов титана, циркония и гафния.

3.2.1 Кинетика высокотемпературного азотирования металлов подгруппы титана.

На рисунке 3.1 приведены зависимости привеса массы поглощенного титаном азота от времени: ниже температуры плавления титана ($t_{пл}$ = 1668°С) – 1300, 1500°С; вблизи $t_{пл}$ – 1700°С и выше $t_{пл}$ – 2000°С [199].

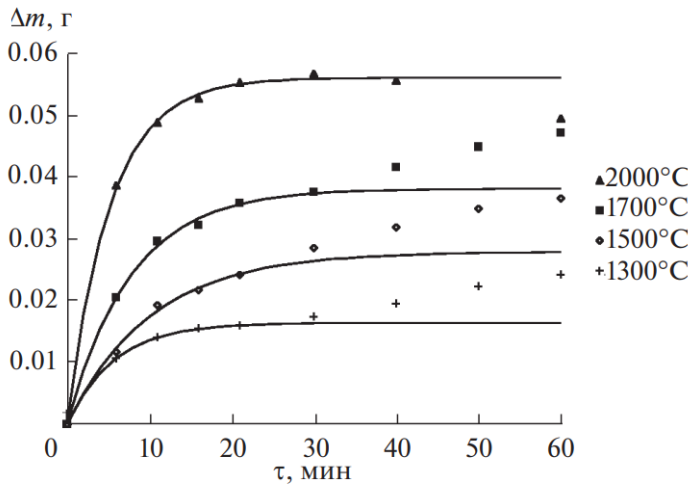


Рис. 3.1. Зависимости привеса массы поглощенного титаном азота от времени процесса: линии – расчет, точки – эксперимент.

Сопоставлением экспериментальных и расчетных кинетических кривых в интервале 1300-1700 °С определены два этапа (рис. 3.2).

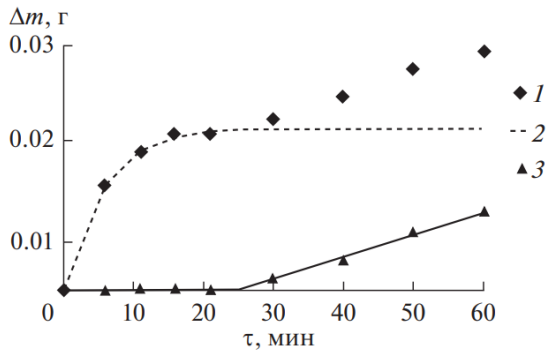


Рис. 3.2. Зависимости привеса массы нитридизированного при 1300°C образца от времени процесса: 1 – эксперимент, 2 – экспоненциальная зависимость, 3 – линейная зависимость.

На первом этапе (до 20–30 мин) процесс аппроксимируется экспоненциальной зависимостью $\Delta m = m_o[1 - \exp(-kt)]$. На втором этапе кинетика азотирования описывается линейным законом. При 2000 °C количества поглощенного титаном азота на экспоненциальном участке достаточно для образования нитрида стехиометрического состава и процесс протекает в одну стадию. Начиная с 40 минут наблюдали уменьшение массы, связанное с высоким давлением паров TiN при 2000 ºC. На рисунке 3.3 приведена зависимость максимального значения привеса массы азота m_o, поглощаемого титаном, от температуры.

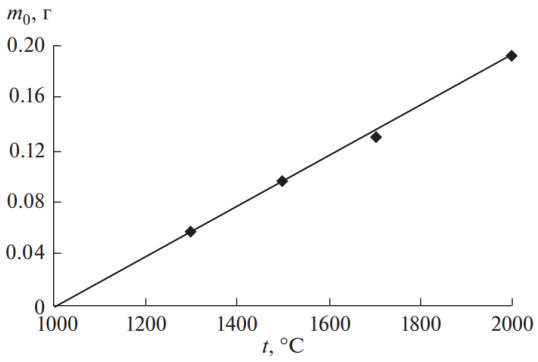


Рис. 3.3. Зависимость максимального значения привеса массы азота m_o, поглощаемого титаном, от температуры.

Аппроксимация зависимости к точке пересечения с осью абсцисс показывает минимальную температуру (~1000°C), выше которой насыщение титана азотом описывается экспоненциальным законом. Расчет для экспоненциального участка дает величину эффективной энергии активации

процесса нитридизации 44.8 кДж/моль. На рисунке 3.4 представлены линейные составляющие зависимости привеса массы от времени процесса при 1300, 1500 и 1700°С. Расчетные значения находятся в одном интервале в пределах ошибки эксперимента и не зависят от температуры процесса [199].

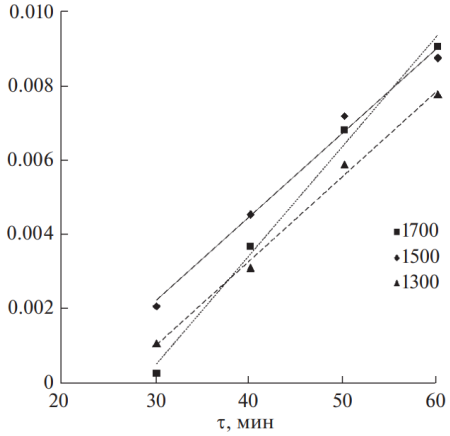


Рис. 3.4. Линейные составляющие зависимости привеса массы от времени процесса при 1300, 1500 и 1700°С.

На рисунке 3.5 приведены зависимости, характеризующие изменение массы циркония в процессе нитридизации при разных температурах [200].

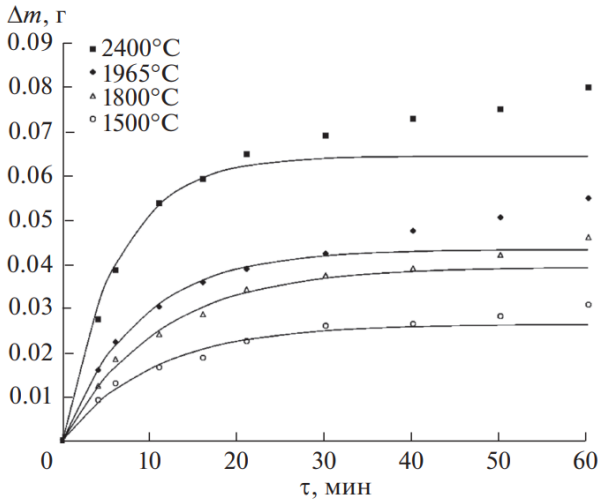


Рис. 3.5. Зависимости прироста массы преформы от времени нитридизации циркония при различных температурах: линии – расчет, точки – эксперимент.

Кинетика насыщения циркония и гафния азотом характеризуется двумя стадиями: первая описывается экспоненциальным законом, вторая аппроксимируется линейной зависимостью. Точка перехода

экспоненциальной стадии в линейную для каждого металла определяется температурой синтеза и для циркония соответствует времени 40, 35, 30, 18 мин от начала нагрева для 1500, 1800, 1965, 2400°C соответственно. В точке перехода экспоненциальной стадии в линейную доля поглощенного азота от содержащегося в стехиометрическом составе ZrN составляет 0.24, 0.36, 0.39, 0.63 для температур 1500, 1800, 1965, 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.

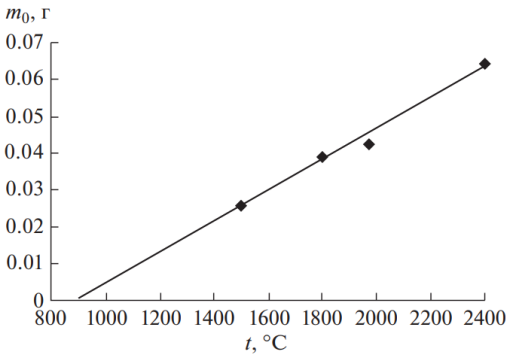


Рис. 3.6. Температурная зависимость изменения максимального привеса азота на экспоненциальной стадии.

На рисунке 3.6 приведена зависимость максимального привеса азота (m_0) на экспоненциальной стадии от температуры процесса. С повышением температуры предельное количество поглощенного азота m_0 увеличивается. Аппроксимация к точке пересечения с осью абсцисс показывает минимальную температуру (900°C), выше которой насыщение циркония азотом описывается экспоненциальным законом [200].

Зависимость *1* на рисунке 3.7 характеризует кинетику прироста массы образца в результате синтеза нитрида в процессе высокотемпературной нитридизации гафниевой фольги при 2400°C [201].

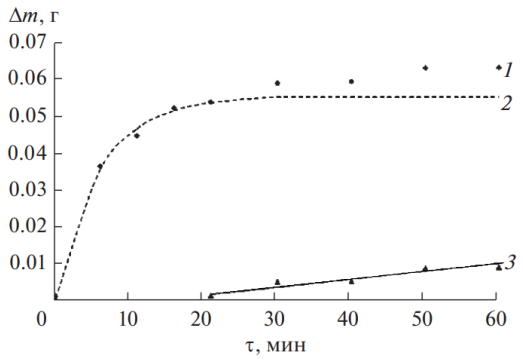


Рис. 3.7. Зависимости прироста массы образца от времени процесса при 2400°C (обозначения в тексте).

На первой стадии процесса (до 21 мин) экспериментальные данные хорошо аппроксимируются экспонентой $\Delta m = m_o[1 - \exp(-k\tau)]$ (кривая 2), на второй стадии происходит линейное отклонение от экспоненты кривая (3). Первый этап, который описывается экспонентой, обусловлен образованием фазы HfN_x. Второй этап описывается линейной зависимостью и соответствует насыщению нестехиометрического нитрида гафния азотом [201].

В процессе нитридизации металлов подгруппы титана меняется их электропроводность (рис. 3.8). При 1500, 1700 и 2000°C в течение 20, 16 и 4 мин соответственно с увеличением доли поглощенного титаном азота наблюдается падение электропроводности, что согласуется с литературными данными [202].

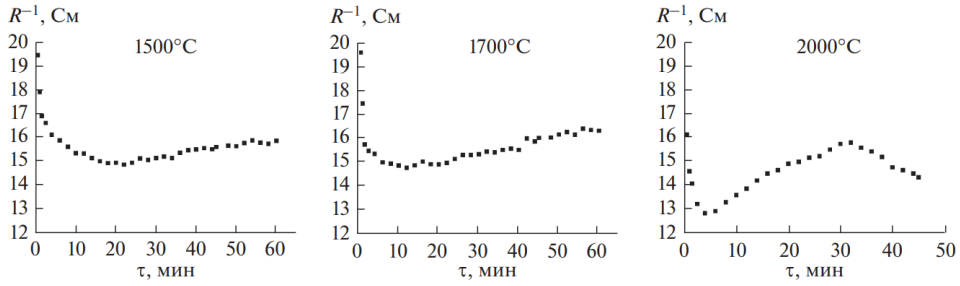


Рис. 3.8. Зависимость электропроводности титановых образцов от времени при разной температуре нитридизации.

Минимальное значение электропроводности соответствует максимально возможному содержанию фазы твердого раствора азота в титане. После достижения минимума электропроводности начинается ее монотонный рост, обусловленный переходом твердого раствора азота в титане в

нестехиометрический и стехиометрический нитриды. Для компактного нитрида титана из конечных значений электрического сопротивления образцов (R_{TiN}) рассчитаны значения удельного электрического сопротивления [118]. Значения R_{TiN} во всем температурном диапазоне коррелируют со значениями, представленными в [93].

На рисунке 3.9 приведена зависимость минимальной величины электропроводности от температуры процесса.

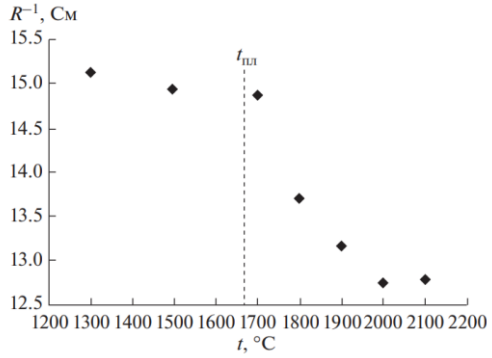


Рис. 3.9. Зависимость минимальной величины электропроводности от температуры процесса.

Повышение температуры процесса до $t_{пл}$ не оказывает существенного влияния на электропроводность. При температуре выше $t_{пл}$ происходит уменьшение минимальной величины электропроводности до предельной при ≥2000°C, что обусловлено достижением наибольшего содержания фазы твердого раствора. Температурная зависимость времени достижения минимальной величины электропроводности до 2000°C аппроксимируется экспонентой.

Линеаризация в аррениусовских координатах (рис. 3.10) дает величину эффективной энергии активации 43.2 кДж/моль, которая согласуется со значением, рассчитанным при анализе кинетических данных.

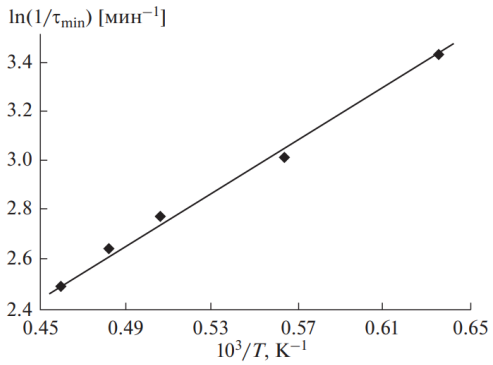


Рис. 3.10. Линеаризация в аррениусовских координатах температурной зависимости времени достижения минимального значения электропроводности.

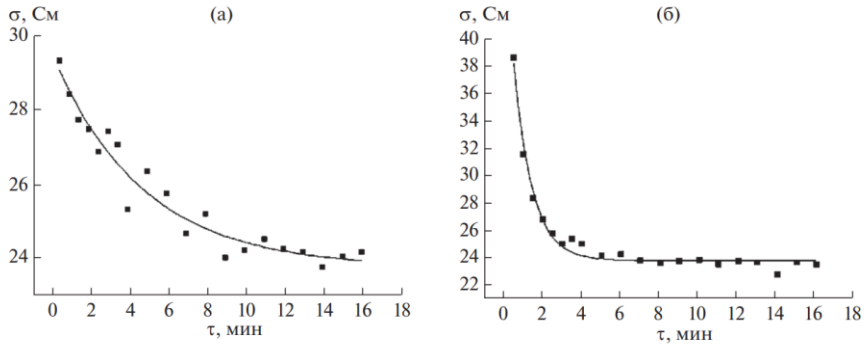


Рис. 3.11. Зависимости электропроводности от времени нагрева при температурах 1500 (а) и 2400°С (б).

Из зависимости, представленной на рисунке 3.11, видно, что в процессе синтеза нитрида циркония так же происходит снижение величины электропроводности до минимального значения 24 $Ом^{-1}$. Это соответствует удельному электросопротивлению материала, равному 21.1 мкОм см, и согласуется с данными для нитрида циркония с содержанием азота 40.3 ат. %, измеренными при 1500°С [93]. Минимальная электропроводность достигается тем быстрее, чем выше температура реакции (16 мин для 1500°С, 4 мин для 2400°С), что коррелирует с изменением массы образца в процессе нитридизации. Это также иллюстрируется РЭМ-изображениями поперечных сколов (рис. 3.12).

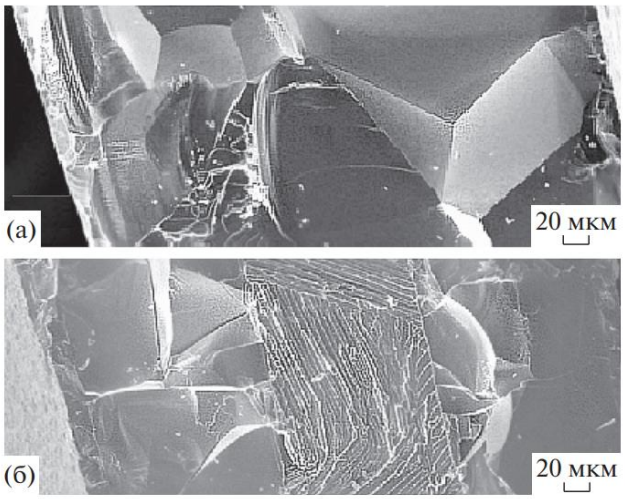


Рис. 3.11. РЭМ-изображения поверхности поперечного скола керамики, 2400°С (а) и 1500°С (б), 16 мин.

В то время как к 16 мин процесса при 2400°С образование нитрида циркония распространяется на всю толщину образца (рис. 3.11а), при 1500°С в центре образца сохраняется металлическая фаза (рис. 3.11б). Увеличение времени процесса до 60 мин при 2400°С приводит к повышению значений электропроводности (рис. 3.12). Это может быть объяснено увеличением содержания азота в нитриде циркония вплоть до стехиометрического состава ZrN.

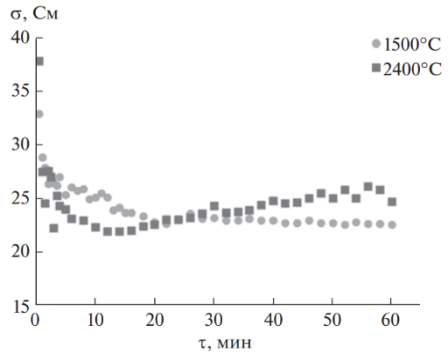


Рис.3.12. Зависимости электропроводности от времени синтеза при 1500 и 2400°С.

Зависимость изменения электрического сопротивления заготовок в процессе их высокотемпературного насыщения азотом от времени синтеза удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией вида

$$R = (R_{Me} - (R_{MeN}) \cdot \exp(-kt) + R_{MeN}, \quad (3.1)$$

где R_{Me} и R_{MeN} — начальная и конечная величины электрического сопротивления нитридизируемого образца; k — константа скорости изменения электрического сопротивления; t — время синтеза.

Для установления природы двухстадийности кинетики процесса азотирования был исследован фазовый состав нитридов [118]. Для малого времени синтеза приповерхностный слой состоит из нитрида состава $TiN_{0.82}$ (a = 4.2309 ± 0.0009 Å). В объеме образец двухфазный: основная фаза представляет собой твердый раствор азота в титане, сопутствующая фаза – нитрид титана $TiN_{0.37}$ (a = 4.210 ± 0.006 Å).

На рисунке 3.13 приведены РЭМ-изображения поперечных сколов нитридов, синтезированных при температуре, близкой к $t_{пл}$.

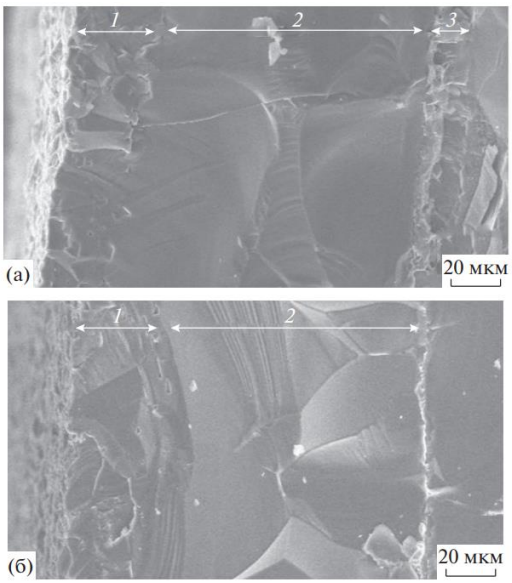


Рис. 3.13. РЭМ-изображения поверхности поперечных сколов образцов, 1700°C, 11 (а), 30 мин (б): 1 – приповерхностный слой нитрида; 2 – основной слой нитрида; 3 – слой твердого раствора азота в титане.

В течение 11 мин (в пределах первого этапа процесса) (рис. 3.13а) морфологически четко разделяются три слоя неодинаковой толщины и дисперсности структуры. Приповерхностный слой (1), образующийся, в основном, в процессе выхода на заданную температуру, представляет собой нитрид по составу близкий к стехиометрическому. Под ним находится основной слой нитрида (2), образующийся при заданной температуре и слой

твердого раствора азота в титане (3). После 30 мин (начало второго этапа процесса) фаза твердого раствора уже не выявляется (рис. 3.13б), т.е. нитридная фаза распространяется на всю толщину образца.

Максимальное количество азота, поглощаемого на экспоненциальном участке, увеличивается с ростом температуры. Установлен нижний температурный предел реализации кинетики процесса, описываемой экспоненциальным законом – ~1000°С [118].

3.2.2 Структура керамики, синтезированной в процессе высокотемпературного азотирования металлов подгруппы титана.

Выполненный расчет параметров кристаллических решеток показывает, что в пределах чувствительности метода на порошкообразных образцах, периоды решеток составляют для HfN: a = 4,525 ± 0,001 Å, для ZrN: a = 4,578 ± 0,001 Å, для TiN: a = 4,242 ± 0,001 Å, что полностью соответствует литературным данным для нитридов рассматриваемых металлов стехиометрического состава [93].

Исследование структуры керамики нитрида гафния показало, что кинетическая зависимость коррелирует с изменением параметра кристаллической решетки [201].

Параметр кристаллической решетки уменьшается с увеличением температуры и продолжительности процесса. Из рентгеновских дифрактограмм приповерхностного слоя (рис. 3.14) следует, что для всех образцов характерна крупнозеренная структура (от нескольких единиц до десятков мкм) HfN_x (пр. гр.).

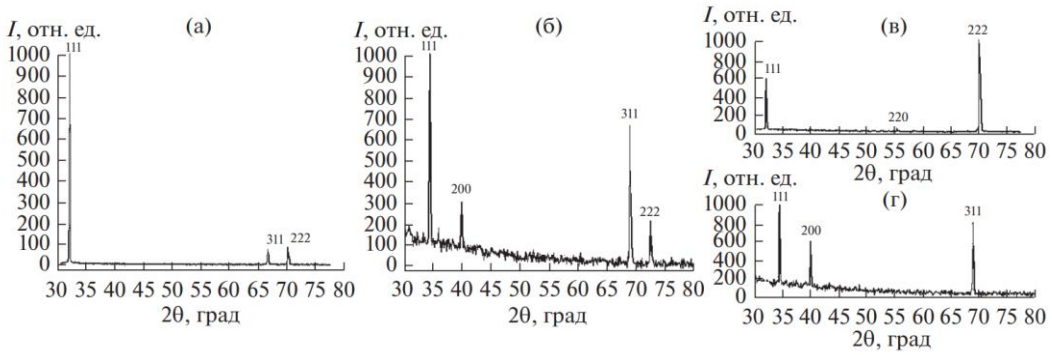


Рис. 3.14. Дифрактограммы приповерхностного слоя керамики: а – 1800°С, 60 мин; б – 2400°С, 60 мин; в – 2000°С, 30 мин; г – 2000°С, 60 мин.

На рисунке 97а приведено РЭМ-изображение поверхности поперечного скола (1) и свободной поверхности (2) образца, синтезированного при 2400°С в течение 60 мин.

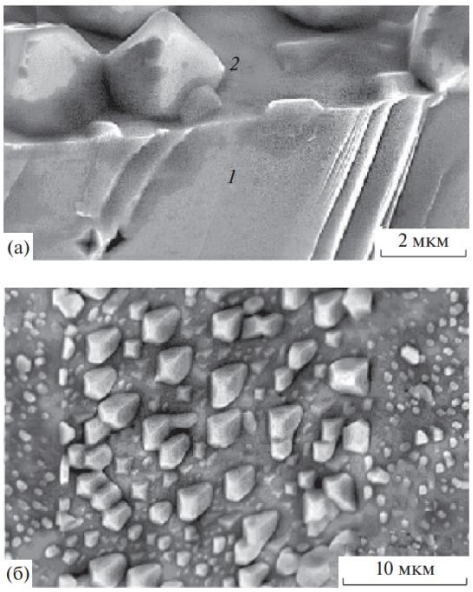


Рис. 3.15. РЭМ-изображения свободной поверхности (а, 2 и б) и поверхности поперечного скола (а, 1) керамики.

На свободной поверхности выявляются дискретные микрокристаллы. Их неоднородное распределение (рис.3.15б) отражает следы деформации в процессе подготовки (прокатки) исходного металла.

Для выявления природы дискретности зарождения нитрида на свободной поверхности последняя исследовалась методом ОЭС. На рисунке 3.16 приведен спектр, характеризующий элементный состав поверхности керамики. На поверхности компактной керамики присутствует аморфный карбоксинитрид гафния.

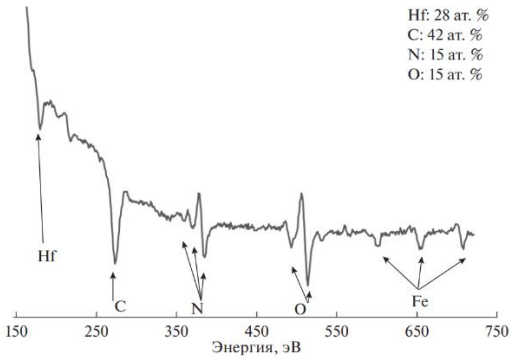


Рис. 3.16. Оже-электронный спектр, характеризующий элементный состав поверхности керамики.

Это подтверждает фрагмент рентгеновской дифрактограммы (рис. 3.17): в области 2θ от 50° до 60° проявляется гало.

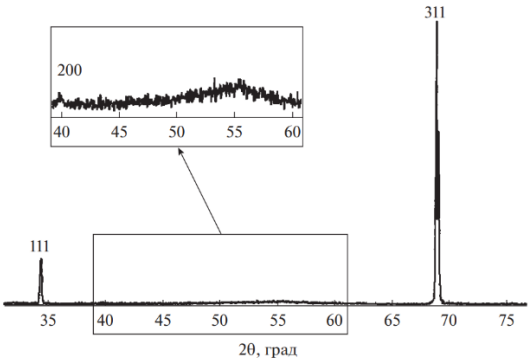


Рис. 3.17. Фрагмент дифрактограммы приповерхностного слоя керамики (2400°C, 60 мин).

Слой карбоксинитрида гафния характеризуется наличием в них сквозных нанопор (рис. 3.18), через которые видны тройные стыки зерен нитрида гафния.

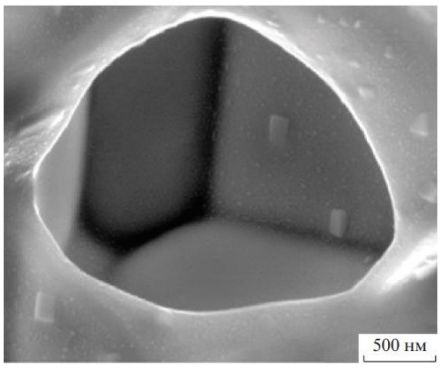


Рис. 3.18. РЭМ-изображение свободной поверхности керамики, покрытой слоем аморфного оксинитрида.

По-видимому, дискретное зарождение микрокристаллов нитрида на поверхности является следствием диффузии металла сквозь аморфный карбоксинитрид. Образование поверхностного аморфного слоя происходит, возможно, вследствие загрязнения поверхности в процессе прокатки металла, а также геттерных свойств гафния. Внутризеренную субструктуру исследовали методом ПЭМ высокого разрешения (рис. 3.19).

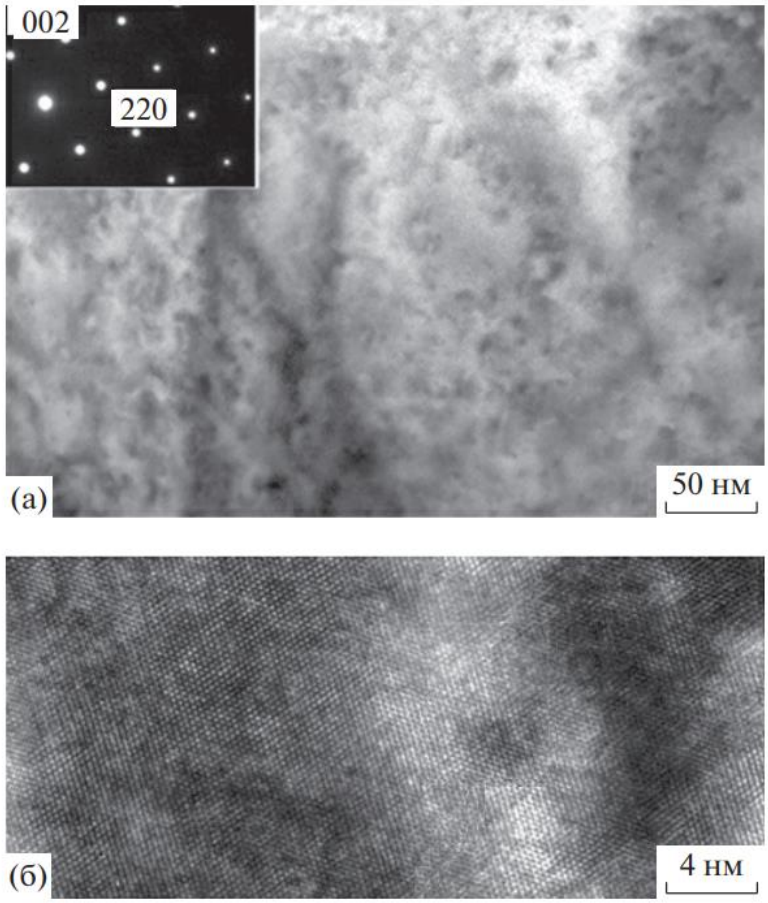


Рис. 3.19. ПЭМ-изображение высокого разрешения и микроэлектронограмма выделенного участка тонкого ионного среза керамики (а) и ПЭМ-изображение высокого разрешения плоскостей (1$\bar{1}$1), ($\bar{1}$11) и (002) кристаллической решетки (б).

На ПЭМ-изображении тонкого ионного среза керамики, синтезированной при 2400°С в течение 60 мин, при небольшом увеличении выявляются наноразмерные области когерентного рассеяния (рис. 3.19а). Микроэлектронограмма выделенного участка в пределах зерна

свидетельствует о кристаллографической ориентации его плоскостью (110), перпендикулярной электронному лучу, поэтому реализуется разрешение плоскостей и (002) (рис. 3.19б). В пределах выделенных участков дислокационные субграницы и дислокации не выявлены. Анализ с использованием преобразования Фурье для каждой системы плоскостей также не выявил дислокаций в пределах наблюдаемых участков. Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности процесса происходит уменьшение параметра кристаллической решетки нитрида. Дискретное зарождение микрокристаллов HfN_x на поверхности является следствием диффузии металла сквозь слой аморфного карбоксинитрида. Образование последнего происходит вследствие высоких геттерных свойств гафния. Методом ПЭМ высокого разрешения показано, что в пределах выделенных участков дислокационные субграницы и дислокации не выявляются [201].

3.2.3 Синтез градиентных гетероструктур в процессе высокотемпературного азотирования металлов подгруппы титана.

РФА и РЭМ-исследованиями охарактеризовано изменение элементного состава и параметры кристаллической решетки нитридов состава TiN_x в зависимости от условий синтеза [203].

На начальной стадии нитридизации (до 6 мин) при всех температурах формируется трехслойная гетероструктура. На рисунке 3.20 представлено характерное РЭМ-изображение поперечного скола гетероструктуры, синтезированной при 1300 °С в течение 6 мин.

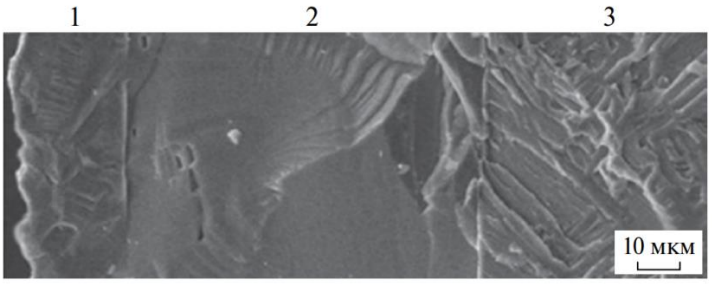


Рис. 3.20. РЭМ-изображение поверхности поперечного скола, 1300 °С, 6 мин.

Морфологически четко определяются три слоя неодинаковой толщины. Толщина приповерхностного слоя нитрида (1) ~ 20 мкм. Под ним лежит слой нитрида (2) толщиной ~ 58 мкм, в центральной зоне образца расположен твердый раствор азота в титане (3). При других температурах процесса толщина слоев нитридной фазы увеличивается, а толщина твердого раствора уменьшается. В итоге двухслойная структура формируется при 1500 °С в течение 21 мин, 1700 °С за 16 мин, 2000 °С после 6 мин. В процессе нитридизации толщина третьего слоя уменьшается до исчезновения фазы твердого раствора и возможного формирования свободного объема (рис. 3.21).

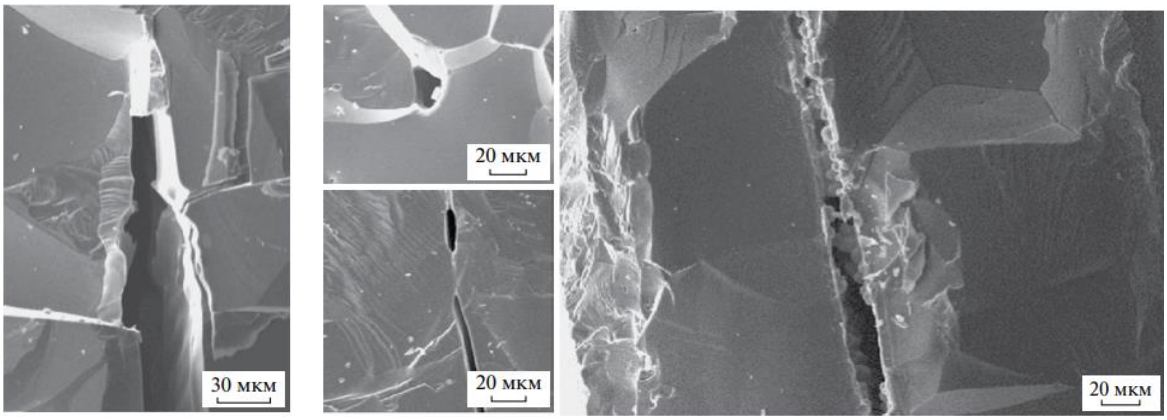


Рис. 3.21. РЭМ-изображения свободного объема в керамике.

Таким образом, на начальных стадиях формируется трехслойная гетероструктура, на промежуточных стадиях двуслойная, а при полной нитридизации – однослойная структура нитридов [203].

Слои 1 и 2 разделяются границей. Морфологические различия слоев сохраняются вплоть до образования нитридной фазы состава, близкого к TiN, при 1500 °С в течение 30 мин нитридизации, 1700 °С – 21 мин, 2000 °С – 11 мин.

По данным энергодисперсионного микроанализа, слой 1 имеет однородный элементный состав, близкий к TiN. Слой 2 характеризуется градиентом концентрации: от поверхности к центру образца содержание азота уменьшается (x = 0.94–0.26). Последовательность структурных превращений хорошо прослеживается при исследовании микротвердости поперечных сколов образцов (табл. 15) нитридов [203].

Таблица 3.1. Микротвердость по поперечному сечению образцов в зависимости от времени синтеза при 1500, 1700, 2000 °С (цифрами 1, 2 и 3 обозначены формирующиеся слои, выявляемые на поперечном сколе образцов (рис. 3.21))

Время синтеза, мин	Микротвердость, МПа								
	1500 °С			1700 °С			2000°С		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
6	1649±169	580±35	445±30	1690±145	620±18	470±30	2003±87	765±61	545±29
11	1600±18	853±144	452±28	2004±108	577±23	498±24	2136±82	821±75	–
16	1536±78	1084±113	568±43	2332±119	702±133	–	2074±82	634±44	–
21	1644±54	851±63	–	2193±108	646±54	–	2103±88	–	–
60	2254±170	713±38	–	2509±98	–	–	1942±51	–	–

Из представленных данных следует, что в пределах образующихся слоев твердость нитридной фазы существенно не меняется в течение процесса при заданной температуре. Общая закономерность изменения микротвердости по глубине образца отражает явно выраженную градиентную структуру для разной длительности процесса (6–60 мин). Наибольшая величина твердости (от 2200 до 2500 МПа) при каждой температуре достигается при завершении процесса нитридизации, т. е. при достижении состава TiN.

В однослойных образцах величины микротвердости подтверждают однородность по всему сечению образца. Результаты измерения твердости соответствуют предельным значениям для нитрида титана [93] и подтверждают сказанное выше об образовании при нитридизации в области высоких температур гетерогенной структуры образцов. Возможность варьирования структуры от трехфазной до однофазной по сечению образца обеспечивает формирование как композитного материала (относительно пластичное ядро и твердая оболочка), что подтверждается морфологией поверхности поперечного скола образца (рис. 3.21), так и крупнокристаллической керамики на основе нитридов подгруппы титана [203].

На рисунке 3.22 приведены рентгеновские дифрактограммы приповерхностного слоя исходного образца (а), для разных режимов синтеза

(б, д), поверхности поперечного скола образцов (в, г). Из дифрактограмм а, б и д следует, что для исходных образцов титана и α-твердого раствора характерна текстура ⟨0002⟩, для нитрида титана – текстура ⟨110⟩. Из дифрактограмм в и г – предпочтительность направлений ⟨1120⟩ для α-Ti и ⟨110⟩ для нитрида.

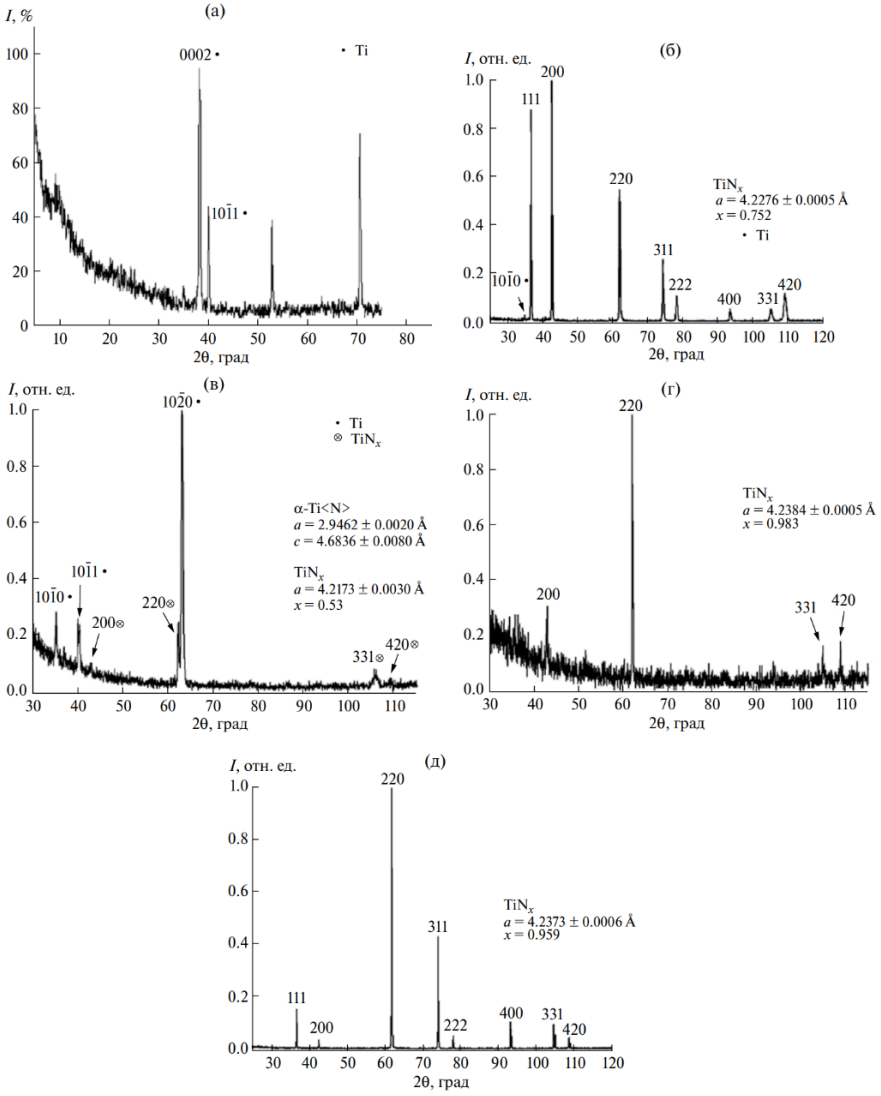


Рис. 3.22. Рентгеновские дифрактограммы образцов: а – приповерхностный слой исходной фольги титана; б, в – 1300 °С, 6 мин, г – 1700 °С, 60 мин, д – 2000 °С, 60 мин; б, д – приповерхностная область; в, г – поверхности поперечного скола.

На основе результатов дифрактометрии определены ориентационные соотношения между кристаллическими решетками нитрида и твердого раствора α-Ti⟨N⟩: (110), [110] TiN||/ (0001), [1120] α-Ti⟨N⟩ (рис. 3.23).

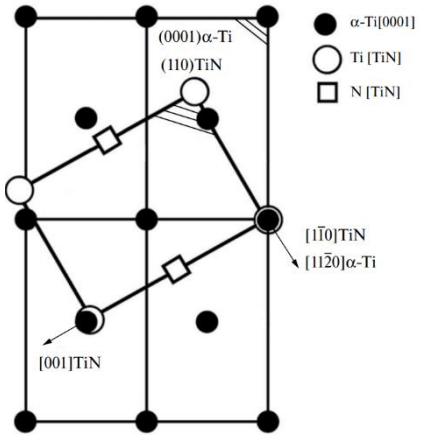


Рис. 3.23. Основное ориентационное соотношение между TiN и α-Ti согласно рентгеновским дифрактограммам (рис.96).

На рентгеновской дифрактограмме поверхностного слоя образца после 4 мин нитридизации регистрируется только поликристаллический нитрид циркония ZrN. С увеличением времени процесса на поверхности материала не происходит фазовых изменений; характер перераспределения интенсивности основных аналитических пиков обусловлен преимущественным ростом зерен различной ориентации. После 60 мин нитридизации проявляется преимущественная ориентация текстуры (220), которую можно объяснить следствием рекристаллизации в процессе синтеза. Повышение температуры синтеза до 2400°С не приводит к изменениям фазового состава поверхностного слоя образца и его текстуры. Приготовить порошковую пробу удалось только для образцов, синтезированных в течение 21, 60 мин при 1500°С и в течение 6, 11, 16, 21 и 60 мин при 2400°С. В остальных образцах наличие пластичной фазы не позволило произвести измельчение. На рисунке 36 приведена дифрактограмма порошковой пробы образца, синтезированного при 1500°С в течение 21 мин. В объеме материала фиксируется образование двух фаз: нитрида циркония ZrN и твердого раствора азота в цирконии [204]. На рисунке 3.24 приведено РЭМ-изображение образца (1500°С, 4 мин), на котором морфологически четко разделяются три слоя неодинаковой толщины и дисперсности структуры. Приповерхностный слой нитрида (1), образовавшийся в процессе выхода на стационарную температуру синтеза, ограничен толщиной ~7 мкм. Под ним лежат слой нитрида толщиной 35–40

мкм (2), образовавшийся при установившейся температуре и слой твердого раствора азота в цирконии (3) с анизотропной формой зерен (15 × 2.5 мкм).

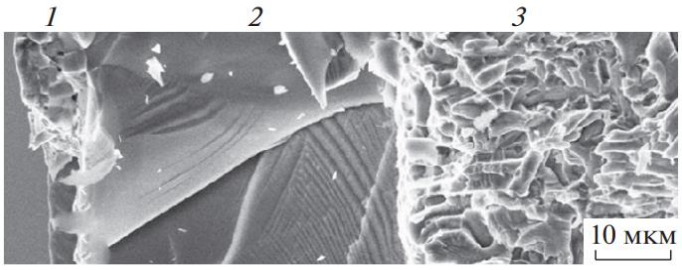


Рис. 3.24. РЭМ-изображение поверхности поперечного скола образца (1500°C, 4 мин). 1 – приповерхностный слой; 2 – ZrN_{1-x}; 3 – твердый раствор азота в цирконии.

Синтез в течение 6 мин при температуре 1500°C приводит к увеличению толщины слоя нитрида до ~100 мкм и размера зерен твердого раствора азота в цирконии до 150–170 мкм (рис. 3.25а). При синтезе в течение 16 мин объемная доля фазы твердого раствора уменьшается при сохранении характера зеренной структуры. После 21 мин синтеза фаза твердого раствора не выявлена (рис. 3.25б), т.е. нитридная фаза занимает всю толщину образца. О встрече фронтов реакции свидетельствует наличие четкой границы в середине образца. При этом приповерхностный слой нитрида достигает 40 мкм.

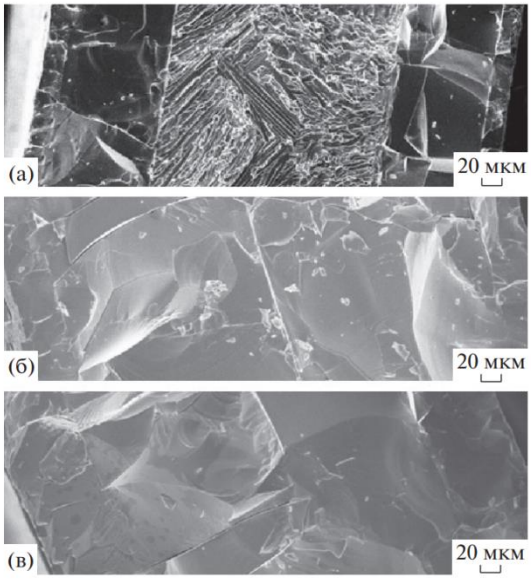


Рис. 3.25. РЭМ-изображения поперечных сколов образцов, 1500°C. а – 6 мин; б – 21 мин; в – 60 мин.

Азотирование в течение 60 мин (рис. 3.25в) приводит к увеличению толщины приповерхностного слоя нитрида до 80 мкм. Меньшая по сравнению с основным слоем нитрида дисперсность его зерен сохраняется. Граница в середине образца уже не выявляется, что объясняется процессом рекристализации.

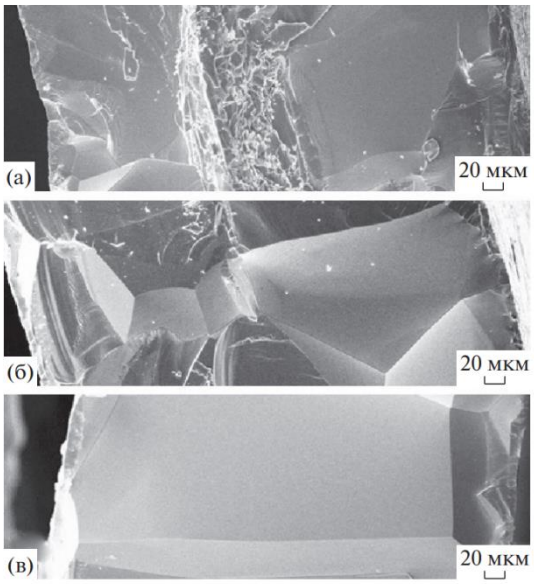


Рис. 3.26. РЭМ-изображения поперечных сколов образцов, 2400°С. а – 11 мин; б –21 мин; в – 60 мин.

При температуре 2400°С (рис. 3.26) слой твердого раствора азота в цирконии сохраняется в течение 16 мин, его зеренная структура сравнительно изотропная. Размер зерен находится в пределах 3–15 мкм. После 21 мин в середине образца выявляются участки, очерченные границами. После 60 мин образуются крупные зерна во всю толщину образца (~500 мкм). Увеличение размера зерен нитрида может быть обусловлено как рекристаллизацией, так и спеканием зерен с малой взаимной разориентацией.

Разные соотношения интенсивности дифракционных пиков, характерных для всей исследованной группы образцов, есть следствие крупнозеренной структуры металлической преформы, претерпевшей рекристаллизацию при выходе на температуру процесса синтеза. До температуры плавления металла в пределах зерен полиморфный переход ГПУ структуры металла в ОЦК создает условия для одноориентационной хемоэпитаксии кубического

нитрида. Для системы ZrN/Zr (высокотемпературная фаза с ОЦК решеткой) должно выполняться ориентационное соотношение (001)[110]ZrN||(001)[010]Zr с величиной размерного несоответствия параметров кристаллических решеток 8%. При этом в обоих случаях кристаллическая решетка новой фазы на межфазной границе с исходным металлом испытывает растягивающие напряжения (необходимое условие для эпитаксии с относительно большим размерным несоответствием кристаллических решеток) [205].

На рисунке 3.27 приведена дифрактограмма образца, полученного в процессе нитридизации циркония в течение 60 мин при 2300°С. Все дифракционные пики принадлежат нитриду циркония. Наблюдаемая в данном случае большая интенсивность отражения 311, указывающая на сильное текстурирование образца, не является закономерностью для всех исследованных образцов: в разных случаях преимущественная ориентация зерен не наблюдалась. Однако это отражает большой размер и разную исходную ориентацию зерен металла и, соответственно, нитрида, образующегося вследствие односторонней хемоэпитаксии в пределах границ одного зерна металла.

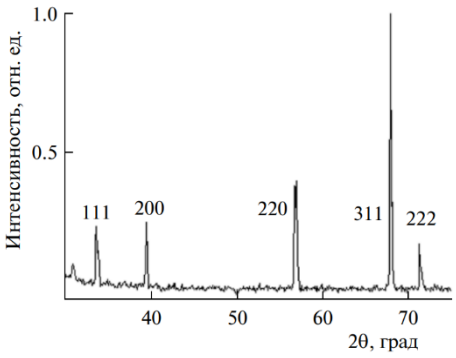


Рис. 3.27. Дифрактограмма нитрида циркония, 2400°С, 60 мин.

Дифрактограммы, характеризующие исходную структуру преформы и начальную стадию нитридизации при 1500, 1800 и 2400°С в течение 4 мин, приведены на рисунке 3.28.

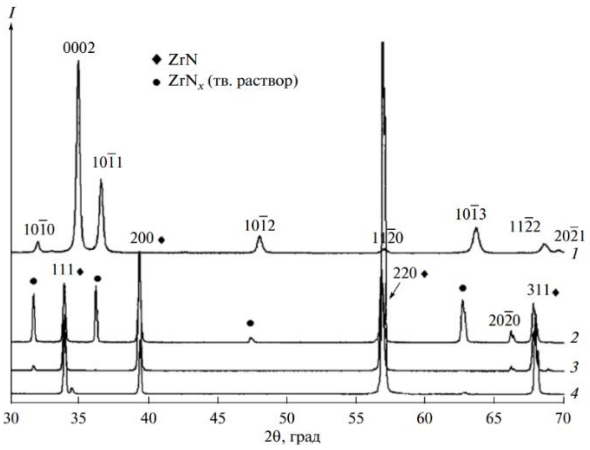


Рис. 3.28. Дифрактограммы поверхности образцов: 1 – исходная циркониевая фольга; 2 – 1500°С, 4 мин; 3 – 1800°С, 4 мин; 4 – 2400°С, 4 мин.

Из них следует, что уже при температуре 1500°С (дифрактограмма 2) происходит образование тонкого нитридного слоя, под которым проявляется фаза твердого раствора азота в цирконии. При температуре 1800°С (дифрактограмма 3) (вблизи температуры перитектической реакции – 1880°С) толщина нитридного слоя увеличивается и вследствие этого фаза твердого раствора проявляется предельно слабо. При увеличении температуры до 2400°С (дифрактограмма 4) формируется нитридный слой толщиной до 60 мкм, образованный крупными кристаллитами.

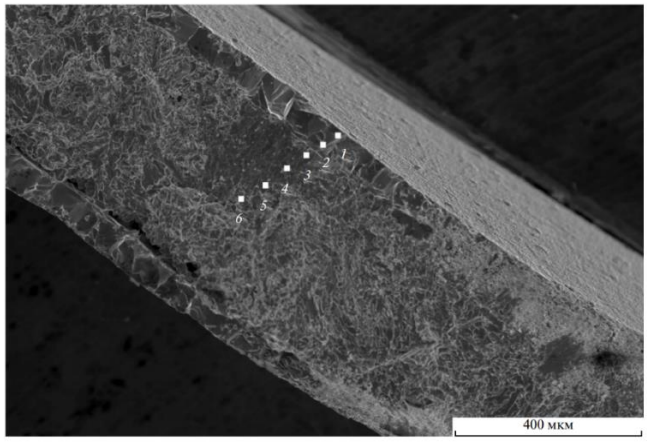


Рис. 3.29. Микрофотография поверхности поперечного скола нитрида циркония, 2400°С, 4 мин.

Размер кристаллитов соизмерим с толщиной керамического слоя. 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. Таким образом, уже за 4 мин синтеза при температуре 2400°С азот проникает на всю глубину (рис. 3.29). Следует ожидать на поверхности материала образования стехиометричного нитрида, а во внутренней части – фазы нитрида с недостатком по азоту и твердого раствора азота в цирконии [205]. По мере увеличения времени синтеза происходит рост внешнего нитридного слоя. Дифрактограмма поверхности поперечного скола образца подтверждает ожидаемый состав полученного композита, что отражается на морфологии поверхности скола (рис. 3.29). Идентифицируемый по дифрактограмме твердый раствор азота в цирконии находится в центральной части образца, а нитрид – это внешний слой (рис. 3.30).

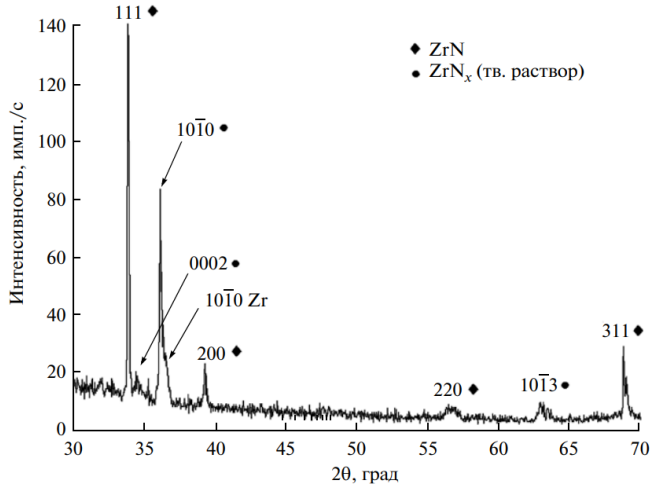


Рис. 3.30. Дифрактограмма поперечного скола нитрида циркония, 2400°С, 4 мин.

Изменение параметра кристаллической решетки синтезированного нитрида в зависимости от режимов процесса нитридизации циркониевой фольги отражает изменение стехиометрии нитрида [205]. Так, для температур 1500 и 1700°С и малых времен выдержки характерно завышенное значение параметра а по сравнению с приведенными в [206] 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 преформы, претерпевшей рекристаллизацию при выходе на температуру процесса синтеза. До температуры плавления металла в пределах зерен полиморфный переход ГПУ структуры металла в ОЦК создает условия для одноориентационной хемоэпитаксии кубического нитрида. Для системы ZrN/Zr (высокотемпературная фаза с ОЦК решеткой) должно выполняться ориентационное соотношение (001)[110]ZrN||(001)[010]Zr с величиной размерного несоответствия параметров кристаллических решеток 8%. При этом в обоих случаях кристаллическая решетка новой фазы на межфазной границе с исходным металлом испытывает растягивающие напряжения (необходимое условие для эпитаксии с относительно большим размерным несоответствием кристаллических решеток).

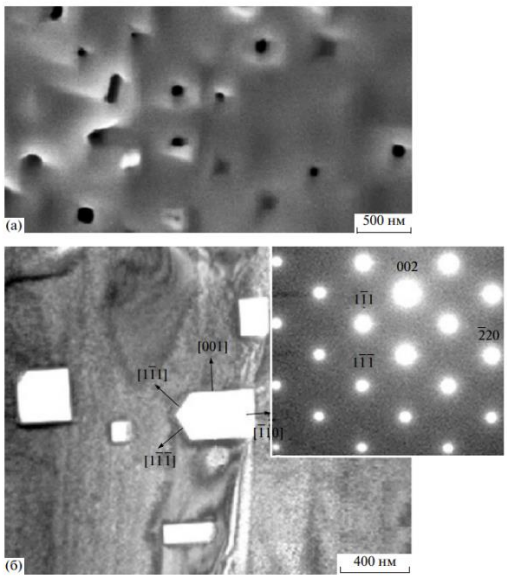


Рис. 3.31. РЭМ-изображение поверхности керамики ZrN (а), ПЭМ-изображение и микроэлектронограмма тонкого поперечного среза приповерхностной области керамики ZrN, 2400°C, 60 мин (б).

РЭМ-изображения внешней поверхности и поверхности поперечного скола показывают, что первой свойственны открытые поры с гранением, соответствующим граням кристаллической решетки. Например, для

поверхности, близкой к 001 – сечением, близким к прямоугольному (рис. 3.31а). На поперечном срезе выявляются также внутренние поры. Внутренние поры приповерхностной зоны хорошо видны на ПЭМ-изображениях поперечных сечений образцов (рис. 3.31б). 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 хемоэпитаксию нитрида в пределах крупных зерен.

На рисунке 114 приведено ПЭМ-изображение с разрешением плоскостей и (002) зоны ⟨110⟩ кристаллической решетки ZrN. Для образующегося крупнокристаллического нитрида характерна высокая плотность дислокаций.

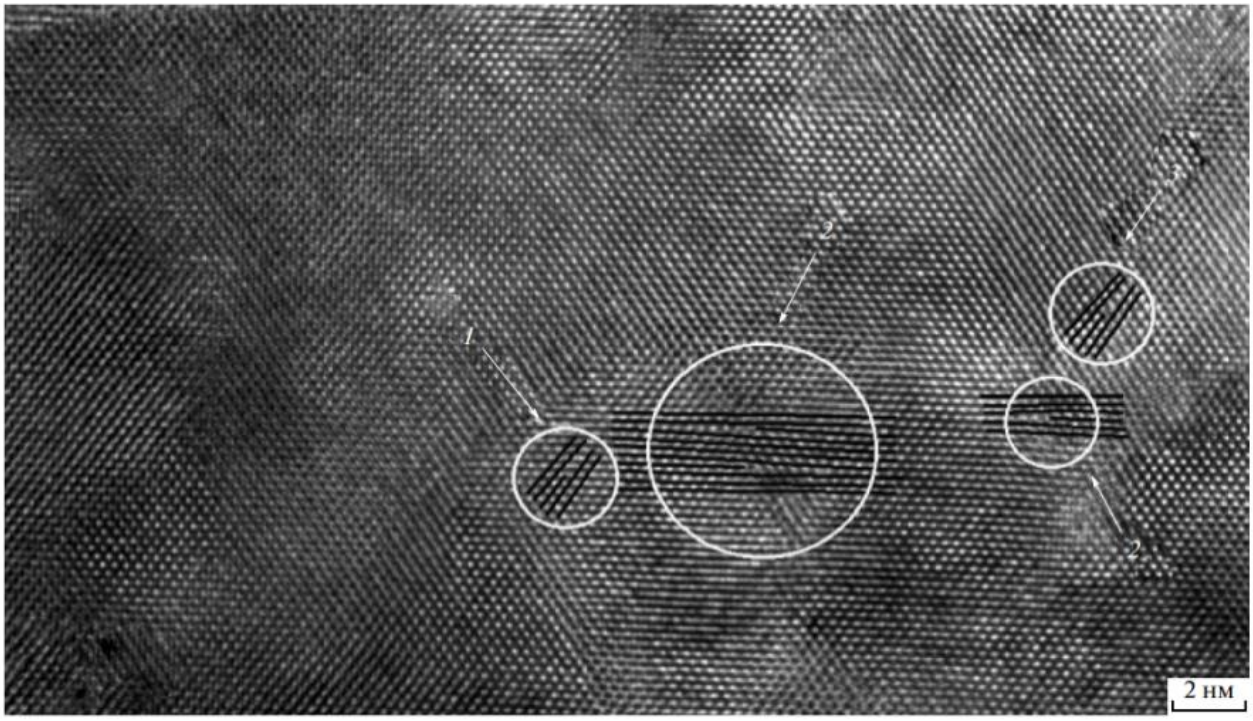


Рис. 3.32. ПЭМ-изображение плоскостей (002),$(1\bar{1}1)$ и $(1\bar{1}\ \bar{1})$ (ось зоны ⟨110⟩); области, обозначенные цифрами, соответствуют дислокациям с вектором Бюргенса $\bar{b}$=1/2[101] (1) и (3), $\bar{b}$=1/2[011] и $\bar{b}$=1/2[$0\bar{1}\ \bar{1}$] (2)

Исходя из масштаба изображения на рисунке 3.32 плотность дислокаций составляет 5 × 1011 см$^{-1}$. Окружностями выделены следующие области с дислокациями: 1 и 3 с вектором Бюргерса $\bar{b}$=1/2[101], 2 – $\bar{b}$=1/2[011] и $\bar{b}$=1/2[0$\bar{1}$]. 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

$$F/l=(\bar{b})^2 E/2r, \quad (3.2)$$

где E – модуль Юнга, r = $4d_{III}$ – расстояние, на которое распространяются упругие деформации ($d_{III}=a/\sqrt{3}$), составляет 43,6 Н/м ($\bar{b}=a/\sqrt{2}$ = 3,2296 Å).

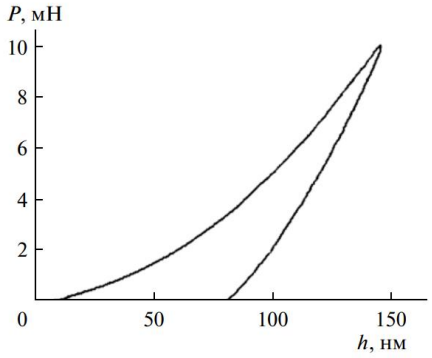


Рис. 3.33. Диаграммы P–h наноиндентирования образцов керамики ZrN_x

Результат исследования механических свойств представлен на рисунке 3.33. Приведенные диаграммы иллюстрируют зависимость глубины проникновения индентора (h) от величины нагрузки (P) при наноиндентировании образцов нитридной керамики, усредненных по результатам серии испытаний с разных мест индентирования. Из них следует, что деформация индентирования носит упруго-пластический характер.

Рисунок 3.34 характеризует изменение твердости и модуля Юнга поперечного сечения образца (2400°C, 4 мин) при переходе через границу раздела ZrN– твердый раствор.

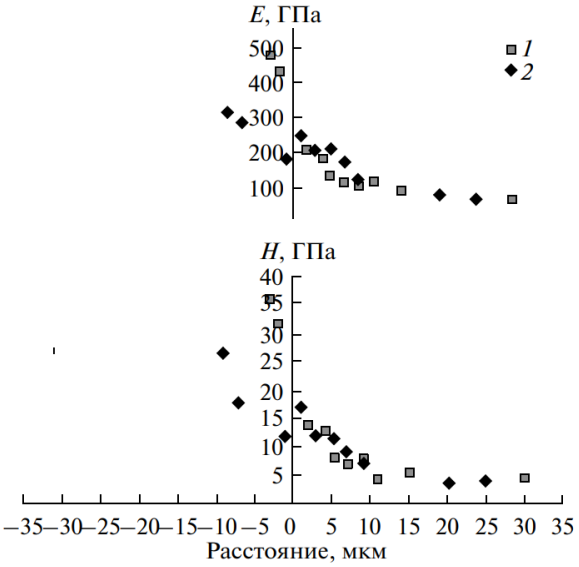


Рис. 3.34. Зависимости H и E от расстояния, нагрузка на индентор 5 (1) и 10 мН (2) (за ноль принята граница раздела ZrN–твердый раствор).

Изменение твердости 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 (твердый раствор внедрения азота в цирконии), что отражается также на поверхности поперечного скола образца. Для синтезированного нитрида характерна высокая плотность дислокаций (5×10^{11} см$^{-1}$).

Методом наноиндентирования установлено, что твердость оболочки ZrN находится в пределах 26–36 ГПа (модуль Юнга 320–470 ГПа). Для области твердого раствора характерен градиент твердости от 4 до 16 ГПа и модуля Юнга от 70 до 240 ГПа соответственно нитридов [205].

Рисунок 3.35 иллюстрирует изменение твердости по поперечному сечению образца в зависимости от времени синтеза при 1500°C.

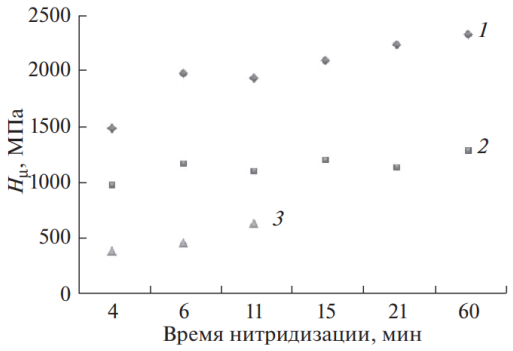


Рис.3.35. Микротвердость образцов, 1500°С. 1–3 – см. рис. 106.

Из него следует, что изменение твердости по сечению образца хорошо коррелирует с изменением состава фаз (см. области 1–3 на рис. 3.24). Для области 2 характерно возрастание микротвердости с увеличением продолжительности синтеза в интервале значений от 991 ± 80 до 1297 ± 104 МПа. Для фазы твердого раствора наблюдается незначительный рост от 401 ± 32 (4 мин) до 654 ± 52 МПа (11 мин) [204].

Рисунок 3.35 иллюстрирует изменение твердости по поперечному сечению образца для всех режимов синтеза при 2400°С. Для внутренней части нитрида и фазы твердого раствора в течение процесса нитридизации происходит небольшое повышение значений микротвердости: 617 ± 49 – 844 ± 68 и 404 ± 32–491 ± 39 МПа соответственно. Незначительный рост исследуемого параметра, от 1483 ± 118 до 1629 ± 130 МПа, отмечается и для приповерхностного слоя нитрида циркония с увеличением времени синтеза от 4 до 11 мин. Однако после 16 мин нитридизации микротвердость резко возрастает до значений 2689 ± 215 (16 мин) и 2431±194 МПа (60 мин). Одновременно с этим в приповерхностном слое нитрида появляются зоны с очень высокими значениями твердости: 3166 ± 253 (16 мин) и 3031 ± 242 МПа (60 мин).

Сравнивая образцы, полученные при различных температурах, следует отметить, что значения микротвердости внутреннего нитридного слоя, получаемого при температуре 1500°С, существенно выше, чем у аналогично синтезированного при 2400°С [204].

В процессе нитридизации циркониевого проката образуется компактная гетерофазная структура, состоящая из трех слоев. 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.

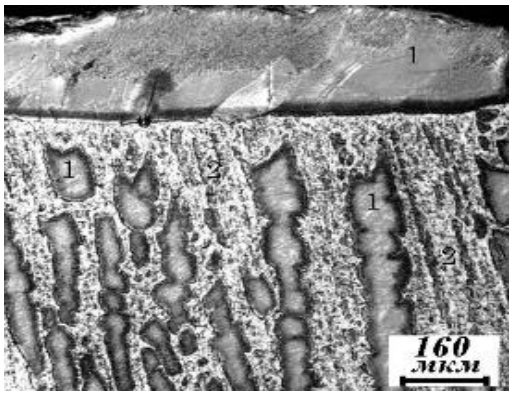
При 1500°С в течение 21 мин и при 2400°С в течение 16 мин завершается процесс образования нитрида циркония и формируется двухслойная нитридная гетероструктура. Для 1500°С при нитридизации в течение 60 мин двухслойность структуры сохраняется. При этом увеличивается толщина приповерхностного слоя без существенного изменения зеренной структуры и происходит рекристаллизация внутреннего нитридного слоя. При 2400°С нитридизация в течение 60 мин приводит к формированию однородной нитридной структуры [204].

3.2.4 Механические свойства керамики, синтезированной высокотемпературным азотированием металлов подгруппы титана.

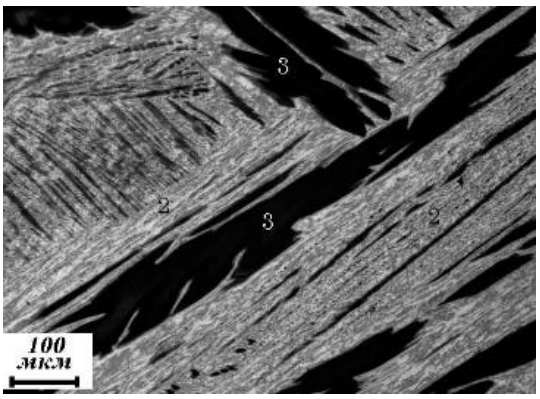
Образцы для исследований механических свойств изготавливали из иодидного циркония (ТУ 95.46-97) в форме кубиков и балочек и азотировали в графитовой печи 6 часов при температуре 1700 °С согласно [200; 204; 207].

Синтезированные материалы сохранили геометрию исходных металлических образцов. Плотность композиционных образцов на основе Zr равна 6,51 г/см^3, что составляет 91,8% от теоретической. Такое значение плотности характерно для металлокерамических композитов.

Микроструктура композитных образцов приведена на рисунке 3.36.



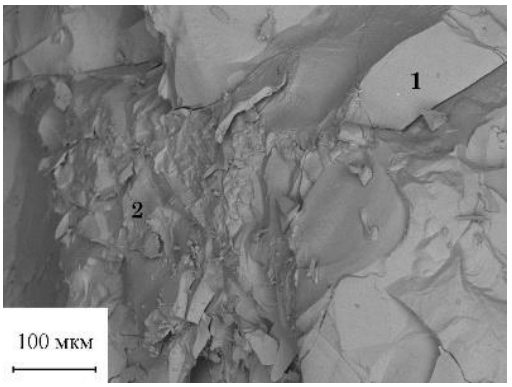
а)



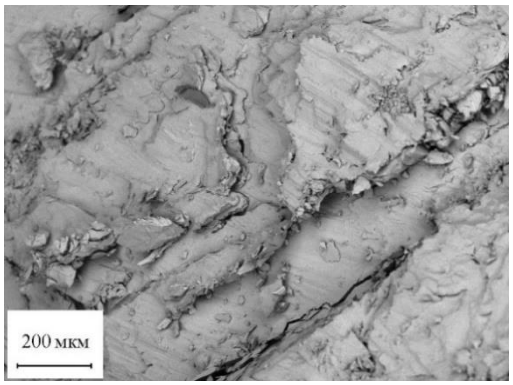
б)

Рис. 3.36. РЭМ-изображения микроструктуры градиентныхных образцов Zr - ZrN: а) общий вид, б) зона твердых растворов азота в цирконии. Цифрами на рисунке показаны области структуры, соответствующие: 1 – ZrN, 2 - твердым растворам азота в цирконии, 3 – Zr.

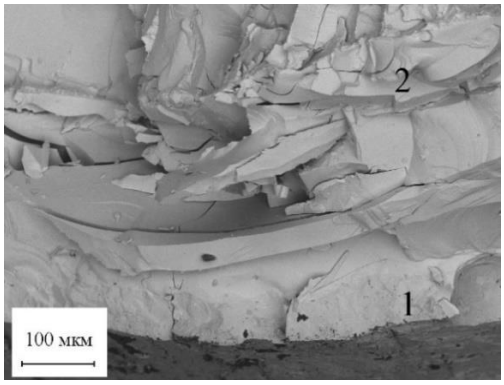
На рисунке 3.37 приведены РЭМ-изображения поверхностей разрушения композитных образцов соответствующих разным зонам структуры насыщенного азотом слоя. Видно, что зоны данного слоя и внутренние слои композиционных образцов разрушаются по-разному и в целом находятся в соответствии с выявленной структурой образцов.



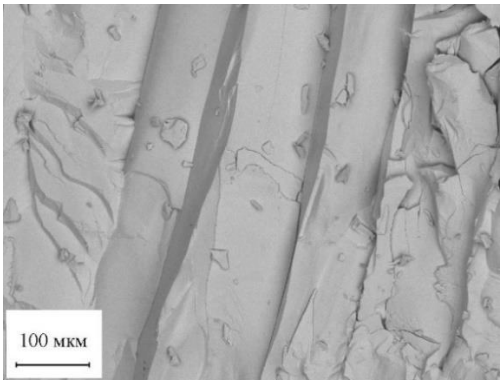
а)



б)



в)



г)

Рис. 3.37. РЭМ-изображения поверхностей разрушения композитных образцов соответствующих разным зонам структуры: а, б - после

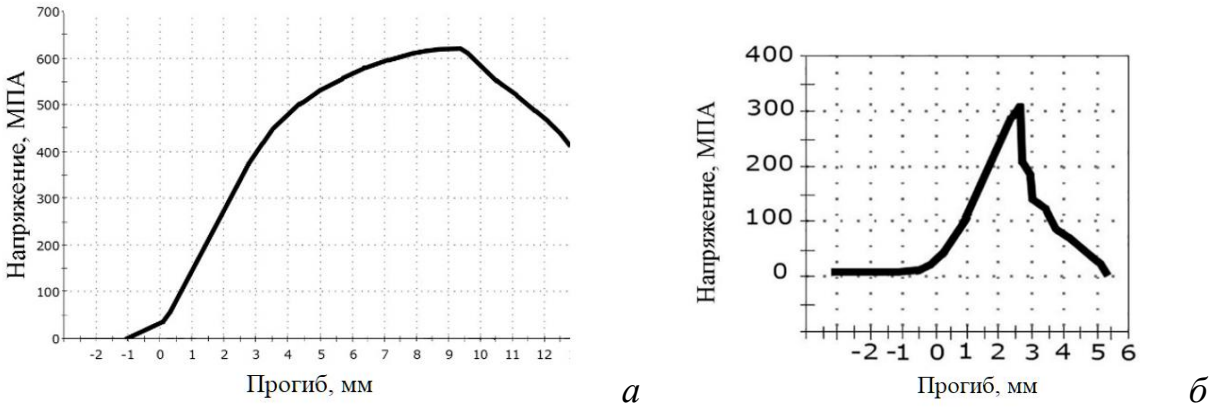
испытаний на сжатие; в, г - после испытаний на трехточечный изгиб; а, в - разрушение в зоне поверхностного слоя; б, г - разрушение внутренних объемов образца (зона Zr). Цифрами обозначены: 1 – зона разрушения ZrN, 2 - зона разрушения слоя твердых растворов азота в цирконии с зернами ZrN.

Приведенные результаты хорошо согласуются с литературными [204; 207].

Значения пределов прочности исследуемых материалов при испытаниях на сжатие и растяжение приведены в таблице 3.2, а типичный вид кривых «деформация - напряжение» показан на рисунке 3.38.

Таблица 3.2. Предел прочности исследуемых материалов.

Вид испытаний	Материал	
	Композит Zr-ZrN	Иодидный цирконий
Предел прочности на сжатие $\sigma_в^{сж}$, МПа	660 ±40	370 ±30
Предел прочности на изгиб $\sigma_в^{и}$, МПа	320 ±80	-



а *б*

Рис. 3.38. Типичные кривые «деформация - напряжение» при испытаниях образцов композита Zr-ZrN: а) на сжатие, б) на изгиб.

Испытаниями на сжатие установлено, что прочность композиционных образцов ~1,78 раза больше, прочности чистого металла. Гетероструктуры состава ZrN, ZrN + твердый раствор N в Zr и твердый раствор N в Zr, обладают существенно более лучшими прочностными свойствами. Так, по данным [204] микротвердость циркония после нитридизации в зависимости от температуры и времени повышается со значений ≈ 400 МПа для зоны твердого раствора N в Zr до ≈ 2700 МПА для зоны ZrN. По данным [208–210] повышение

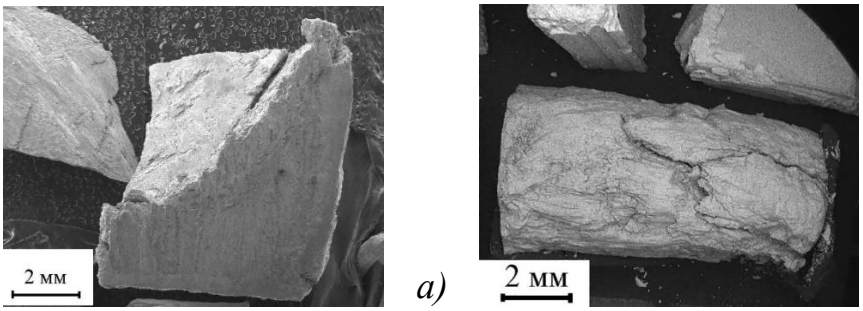
содержания азота и кислорода в Zr и сплаве Zr-1%Nb приводит к существенному росту прочности. При этом азот оказывает более сильное влияние. Так с ростом содержания азота в Zr с 0 до 0,6 мас. % значения предела прочности при растяжении $\sigma_{в}$. увеличивается с ≈ 200 МПа до ≈ 550 МПа при одновременно снижение значений относительного удлинения примерно в 2 раза. Одновременное увеличение в иодидном Zr содержания азота с 0,034 до 0,142 ат. % и кислорода с 0,051 до 0,284 ат. % приводило в условиях к росту предела текучести при растяжении $\sigma_{0,1}$ с 46 до 72 МПа, а при сжатии $\sigma_{0,1}^{сж}$ с 55 до 118 МПа.

Для композитов значения предела прочности при сжатии существенно выше, чем при изгибе. Это связано с тем, что в условиях изгиба разрушение начинается на стороне образца, в которой действуют растягивающие напряжения и поэтому имеет место SD-эффект. Этот эффект заключается в различии значений предела прочности материала при растяжении и сжатии и связан с нелинейным упругим взаимодействием дислокаций и атомов внедрения (механизм Хирша-Кохена) [210].

Для твердого раствора азота и кислорода в иодидном цирконии соотношение $\sigma_{0,1}$ / $\sigma_{0,1}^{сж}$ составляло 0,6-0,84. В нашем случае $\sigma_{0,1}^{и}$ / $\sigma_{0,1}^{сж}$ ≈ 0,5, что, с учетом наличия на поверхности хрупкого слоя ZrN, можно считать близким. Это подтверждается тем, что вид кривых «деформация - напряжение» композита Zr-ZrN (рис. 120) свидетельствует, что при испытаниях на сжатие имела место пластическая деформация, а при изгибе образцы разрушались хрупко.

На рисунке 3.39 приведен общий вид образцов из иодидного циркония и композита Zr-ZrN после испытаний на сжатие. Образцы иодидного Zr (рис. 3.39а) разрушались по механизму пластичного сдвига (угол среза ≈ 45°), а образцы композита (рис. 3.39б) разрушались по смешанному хрупко-пластическому макромеханизму (присутствует элементы сдвига и хрупкое растрескивание). В первом случае зародышевая микротрещина возникает под

поверхностью образца. Для композита появление зародышевых микротрещин имело место с поверхности в хрупком слое ZrN.



а) *б)*

Рис. 3.39. Общий вид разрушившихся образцов после испытаний на сжатие: а) иодидный цирконий, б) композит Zr-ZrN.

На рисунке 3.37а видно, что разрушение слоя ZrN (цифра 1) является хрупким межзеренным поперечным сколом [211; 212]. Аналогичная картина микроразрушения поверхностных слоев из ZrN наблюдалась в работах [204; 213].

В области «ZrN + твердый раствор N в Zr» (цифра 2 на рис.3.37а) действовали два микромеханизма разрушения. Вдоль поверхностей нитридных включений имело место межзеренное разрушение (отдельные частицы ZrN хорошо видны на поверхности излома). Зоны излома, соответствующие твердому раствору, имеют шиферный излом, образовавшийся раскалыванием между зернами [211]. Такой излом характерен для малопластичных металлических материалов, например, W. В связи с этим общий вид этой зоны имеет характерный излом в виде «терасс», образованных неметаллическими включениями [211]. Близкая картина разрушения такого слоя наблюдалась в [204].

На рисунке 3.37б представлена картина разрушения внутренних слоев композитных образцов. Присутствуют линии скольжения и отдельные мелкие частицы ZrN. Вдоль цепочек неметаллических включений тянуться вязкие микротрещины [211]. Такая картина разрушения на микроуровне похожа на вязко-хрупкие изломы циркониевого сплава Zircaloy- 4, приведенные в [214]. Там подобная картина вязкого разрушения описывается как «хребты», связанные с параллельными речными рисунками. Это указывает, что эти

образцы разрушались вдоль многих параллельных плоскостей скола. Межзеренные микротрещины «расщепления» там также прошли в результате присутствия неметаллических включений. Близкую картину разрушения, но носящую более хрупкий характер, наблюдали также для сплава Zr-2.5 мас.% Nb, имеющего неметаллические включения [215], которые и являлись причиной образования микротрещин. Поверхность имела прямоугольную морфологию, но размеры «хребтов» были на порядок меньше.

На рисунке 3.37 приведены изображения поверхностей после испытаний на трехточечный изгиб. Разрушение начинается с разрушения нитридного поверхностного слоя с нижней стороны образца. В изломе слоя из ZrN (рис. 3.37 в, цифра 1) видны перпендикулярные поверхности образца трещины. Поверхность разрушения представляет собой хрупкий скол. Ступеньки скола и язычки очевидно входят друг в друга на двух ответных половинах излома. В зоне «ZrN + твердый раствор N в Zr» (цифра 2 на рис. 3.37в) также имеет место механизм скола, но он характеризуется террасовидной ступенчатой структурой [211] с большим числом поперечных межзеренных трещин вдоль слоев неметаллических включений. На изгибном изломе внутренних слоев композиционного образца видна такая же ступенчатая структура скола, но уже без поперечных трещин. На поверхности разрушения просматриваются отдельные неметаллические включения. Хрупкому характеру разрушению при изгибе, по-видимому, способствуют как более жесткие условия нагружения, так и более выраженное в этих условиях неблагоприятное воздействие остроугольные и пластинчатые включений ZrN, создающие в материале поля напряжений, локализованные в их окрестностях.

На основании данных прочностных испытаний металлокерамических композиционных материалов с градиентной структурой: нитридная керамическая оболочка, подповерхностный слой ZrN_x с твердым раствором азота в цирконии и ядром из твердых растворов N в Zr можно утверждать, что синтезированные композиты имеют лучшие показатели прочности по сравнению с исходными металлическими. В условиях сжатия

композиционные образцы ZrN-Zr обладают пластичностью, хотя и меньшей по сравнению с металлическими образцами, а в условиях изгиба – разрушаются хрупко. Наиболее рационально такие композиты использовать в узлах трения, так как там преимущественно имеет место сжимающая нагрузка, а высокие прочностные свойства и твердость дадут выигрыш в износостойкости. Используемый подход окислительного конструирования позволяет по сравнению с традиционными керамическими технологиями достаточно эффективно и экономично получать градиентные металлокерамические образцы материалов с размерами и формой максимально приближенными к конечному изделию. Такой метод можно, по существу, можно рассматривать как один из видов аддитивных технологий.

3.2.5 Исследование устойчивости керамики при нагревании в атмосфере воздуха, азота и в вакууме.

Одной из наиболее важных характеристик бескислородной керамики является ее устойчивость к нагреванию в атмосфере, содержащей кислород. На рисунке 3.40 приведены рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов нитрида титана при отжиге на воздухе.

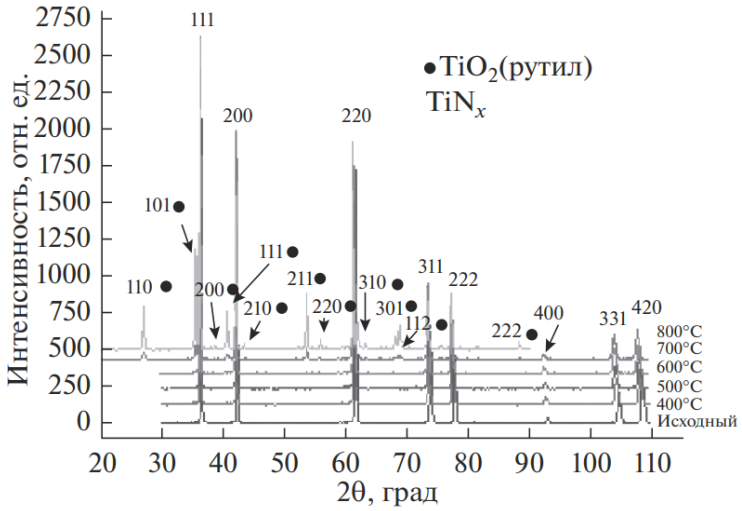


Рис. 3.40. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов нитрида титана при отжиге на воздухе.

Однофазный нитрид (TiN_x (x = 1) с кубической решеткой типа NaCl (пр. гр. Fm3m), a = 4.2392 ± 0.0001 Å) устойчив при нагревании на воздухе до 700°C. Выше 700°C начинает образовываться TiO_2 в модификации рутил. Повышение температуры приводит к увеличению объемного содержания рутила, что характеризуется усилением относительной интенсивности соответствующих рефлексов.

РЭМ-изображение свободной поверхности керамики после отжига при 800°C характеризуется контрастом (рис. 3.41б), что является следствием зарождения оксидной фазы. размер кристаллитов составляет ~100 нм. Повышение температуры отжига до 1000°C приводит к формированию кристаллитов с размером 0.5–3 мкм (рис. 3.41в). Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению размеров идиоморфных кристаллитов (рис. 3.41г), которые являются центрами кристаллизации для зерен, не имеющих правильных кристаллографических очертаний (ксеноморфные зерна). При отжиге образцов при 1350°C образуется поликристаллическая пористая структура, сформированная кристаллитами размером ~1–4 мкм (рис. 3.41д).

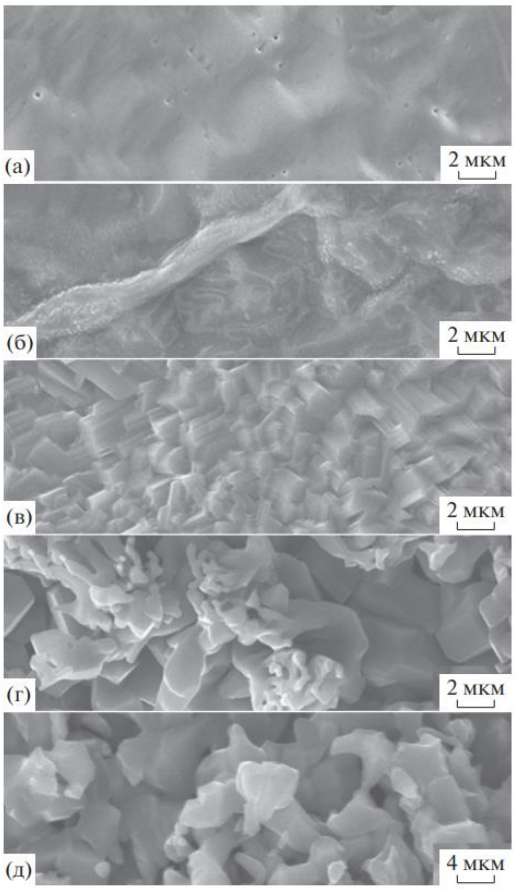


Рис. 3.41. РЭМ-изображения свободной поверхности: а – исходный образец нитрида титана; б–д – образцы после отжига на воздухе (б – 800, в – 1000, г – 1200, д – 1350°С).

Отжиг при 800°С характеризуется образованием на поверхности поликристаллического оксидного слоя, который сформирован зернами субмикронного размера (рис. 3.42б). При повышении температуры отжига до 1000°С образуется оксидный слой толщиной ~12 мкм (рис. 3.42в). В объеме образца выявлены поры протяженностью до 3 мкм, преимущественно ориентированные параллельно свободной поверхности образца. Внешний слой керамики, подвергшейся отжигу при 1200°С, представляет собой фазу рутила толщиной ~20–30 мкм (рис. 3.42г), под которым находится оксидный слой с рыхлой структурой, сформированный кристаллитами размером 0.5–2 мкм. Образование этого слоя является следствием перехода от кубической решетки нитрида к тетрагональной решетке рутила.

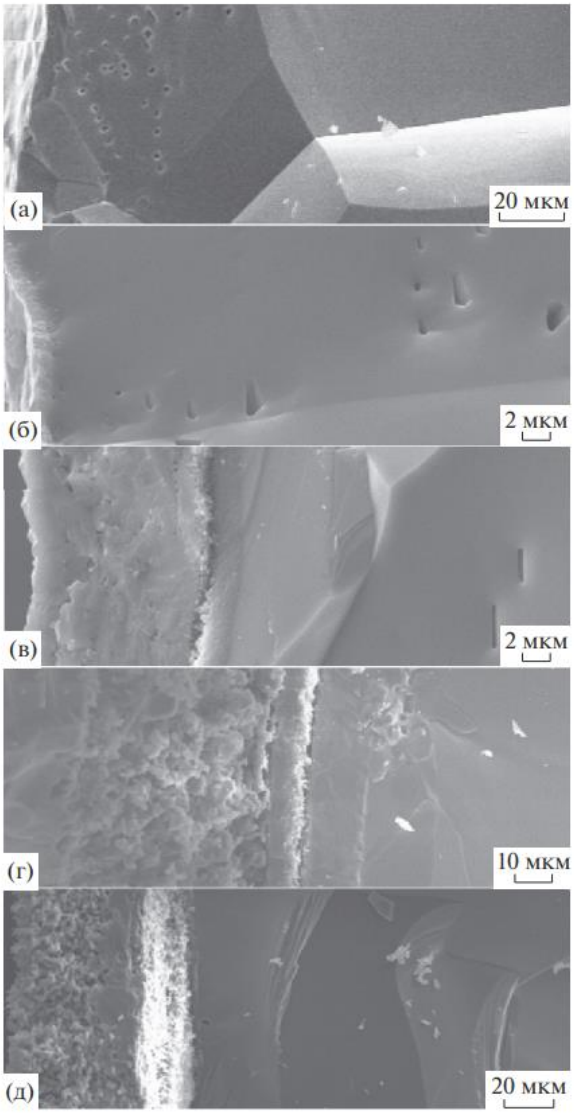


Рис. 3.42. РЭМ-изображения поверхности поперечного скола: а – исходный образец нитрида титана; б–д – образцы после отжига на воздухе (б – 800, в – 1000, г – 1200, д – 1350°С).

Отжиг образцов при 1350°С (рис. 3.42д) приводит к росту приповерхностного слоя до ~70 мкм и формированию поликристаллического рыхлого оксидного слоя толщиной 20 мкм; зеренная структура в объеме образца не изменяется.

На рисунках 3.43 и 3.44 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов керамики, подвергшихся отжигу в вакууме и в среде азота, соответственно.

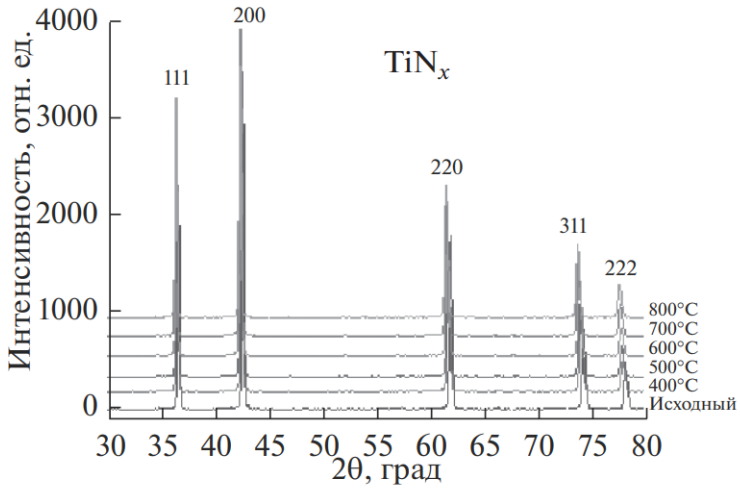


Рис. 3.43. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов керамики при отжиге в вакууме.

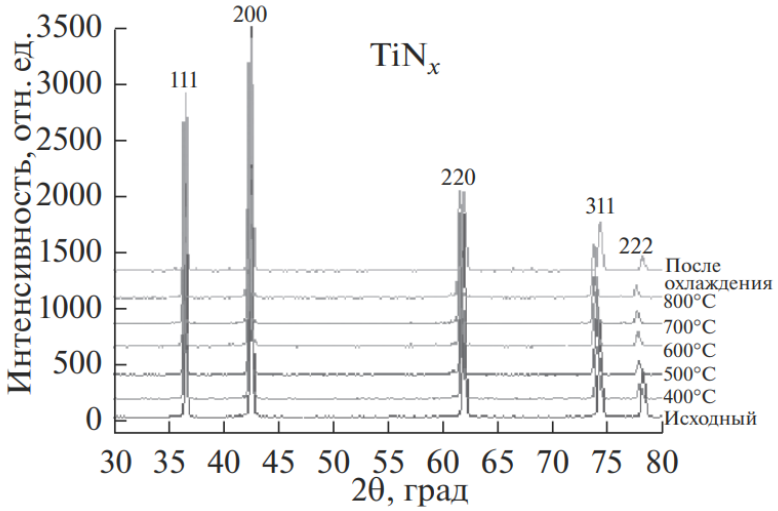


Рис. 3.44. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов керамики при отжиге в среде азота.

Установлено, что однофазная керамика (TiNx, x = 0.81) с кубической решеткой типа NaCl (пр. гр. Fm3m, a = 4.2304 ± 0.0001 Å) после отжига в вакууме и в атмосфере азота при 400–800°C сохраняет фазовый состав и зеренную структуру неизменной.

Из анализа рентгеновских дифрактограмм (рис. 3.45) образцов керамики нитрида циркония, отожженных на воздухе следует, что изменение фазового состава приповерхностного слоя керамики проявляется при 600°C

слабовыраженными уширенными рефлексами 2θ = 30°; 50.5°; 59.5°, соответствующими наиболее интенсивным рефлексам фазы Zr_2O. С увеличением температуры образуются оксидные фазы m-ZrO_2 и c-ZrO_2. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых фаз, увеличивается лишь относительное содержание оксидных фаз за счет уменьшения нитридной [216]. Оценка количественного состава по методу корундовых чисел [217] показала следующее соотношение ZrN : ZrO_2 : Zr_2O (мас. %): 600°C – 83 : 14 : 3 (дифрактограмма 3), 700°C – 69:26:5 (дифрактограмма 4), 800°C – 31:65:4 (дифрактограмма 5).

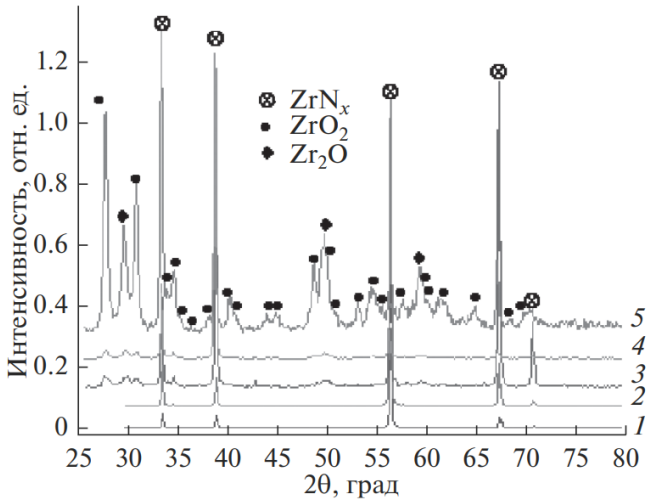


Рис. 3.45. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов нитрида циркония при отжиге на воздухе: 1 – 400, 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700, 5 – 800°C.

Морфология свободной поверхности керамики после нагрева до 900°C практически не изменяется (рис. 3.46а и 3.46б). Выявляются зерна от десятков до сотен мкм, по некоторым границам которых образуются трещины; в пределах зерен выявляются поры размером до 1 мкм, содержащиеся и в приповерхностном слое исходных образцов [204]. Слабым контрастом на поверхности зерен ZrN выявляются зерна оксидных фаз, размер которых по оценке размерного эффекта дифракции (метод Дебая–Шеррера) составляет 10–20 мкм. Увеличение температуры отжига до 1200°C приводит к появлению микротрещин по всей свободной поверхности образца (рис. 128в).

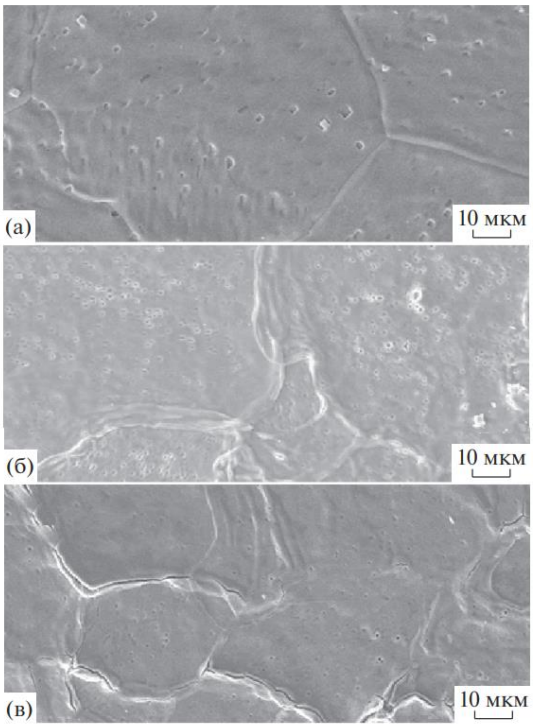


Рис. 3.46. РЭМ-изображения свободной поверхности: а – исходный образец нитрида циркония; б, в – образцы после отжига на воздухе (б – 900, в – 1200°С).

Поперечный скол образца нитрида циркония после отжига при 700°С характеризуется образованием в приповерхностном слое трещин; наблюдается образование единичных пор с размером до 2 мкм (рис. 3.47б). При увеличении температуры отжига до 900°С происходят существенные изменения поверхности скола. На поверхности керамики образуется поликристаллический слой оксида, который образован зернами субмикронного размера (рис. 3.47в). Морфология слоя представляет колончатую структуру, ориентированную перпендикулярно поверхности керамики, которая формируется вследствие естественного дискретного зарождения кристаллов оксида. Поликристаллическое строение колонн можно объяснить многократными повторными зарождениями при росте слоя оксида. Отжиг образцов при 1100°С (рис. 3.47г) сопровождается ростом толщины приповерхностного слоя.

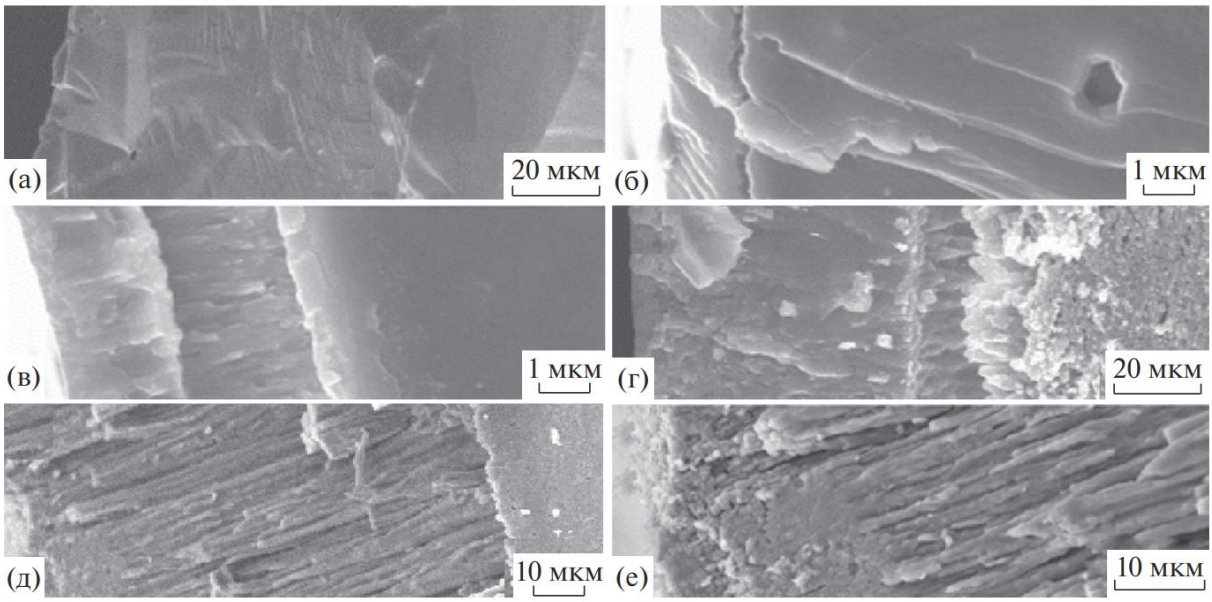


Рис. 3.47. РЭМ-изображения поверхности поперечного скола: а – исходный образец нитрида циркония; б–е – образцы после отжига на воздухе (б – 700, в – 900, г – 1100, д, е – 1200°С).

Форма кристаллитов сохраняется, однако в близких к свободной поверхности областях формируется дефектная структура, что связано с увеличением содержания фазы m-ZrO_2. На границе с внутренним объемом керамики образуется структура со столбчатой морфологией кристаллов (~5 мкм), рост которых ориентирован перпендикулярно свободной поверхности образца [216].

При увеличении температуры отжига до 1200°С (рис. 3.47д, е) в приповерхностном слое наблюдается развитие структуры со столбчатой морфологией кристаллов, протяженность которой составляет от 110 до 300 мкм.

Анализ РЭМ-изображения поперечного скола образца показывает, что наряду с фронтальным развитием процесса реализуется диффузия кислорода и, соответственно, образование оксида по межзеренным границам (рис. 3.48).

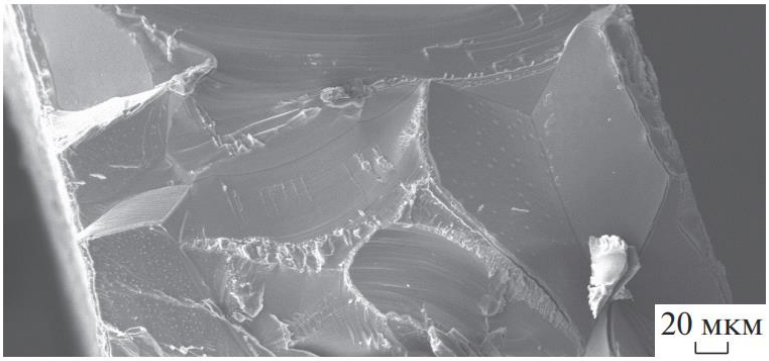


Рис. 3.48. РЭМ-изображение поверхности поперечного скола керамики нитрида циркония после отжига на воздухе при 900°С.

Наблюдаемая картина распределения оксидной фазы соответствует ожидаемому фронту процесса окисления (рис. 3.49). Энергия активации диффузии в рассматриваемых условиях в два раза меньше по сравнению с объемной диффузией.

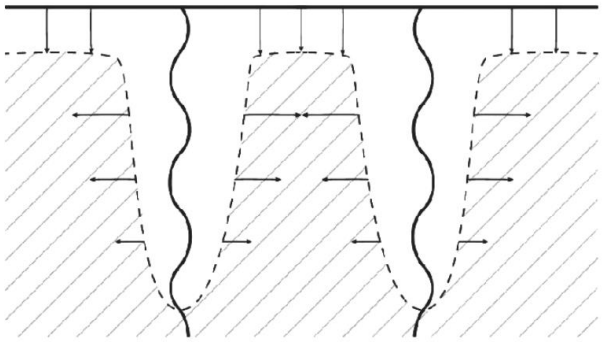


Рис. 3.49. Схема распределения оксидной фазы по межзеренным границам в процессе отжига керамики на воздухе.

Из рентгеновских дифрактограмм приповерхностного слоя образцов после отжига в среде азота видно, что при 400–500°С проявляются слабые отражения оксидов (рис. 3.50).

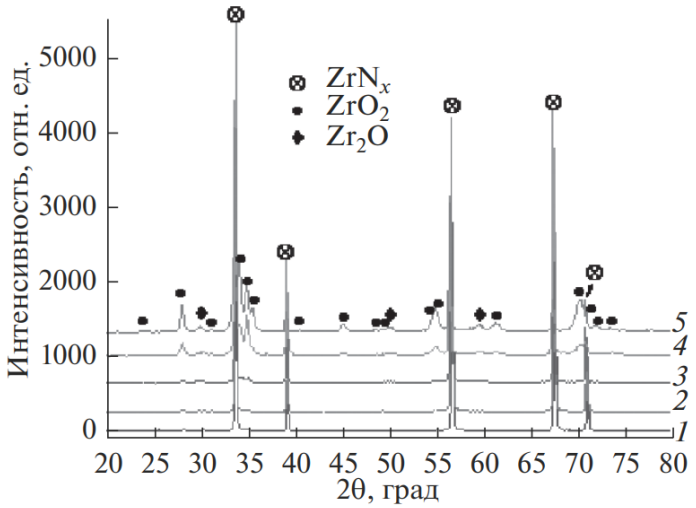


Рис. 3.50. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов керамики при отжиге в среде азота: 1 – 400, 2 – 500, 3 – 600, 4 – 700, 5 – 800°C.

При повышении температуры содержание кислородсодержащих фаз увеличивается. Источником кислорода является состоящий из смеси оксинитридов циркония приповерхностный аморфный слой, неизбежно образующийся при синтезе керамики в процессе полной нитридизации металла [204]. Этот слой определяет развитие процесса оксидирования в среде азота, в вакууме (рис. 3.51).

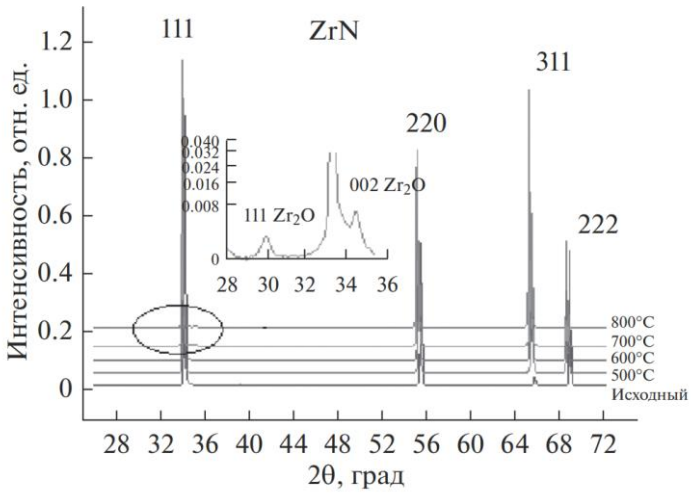


Рис. 3.51. Рентгеновские дифрактограммы, характеризующие изменение фазового состава приповерхностного слоя образцов керамики, подвергшихся травлению в течение 30 мин в $HF_{конц}$, при отжиге в вакууме.

С целью верификации предположения о влиянии кислородсодержащего аморфного слоя на образование оксидов вследствие термообработки в вакууме образцы керамики были подвергнуты травлению в $HF_{конц}$. Термообработка ZrN в вакууме после травления привела к уменьшению содержания оксидной фазы в образце (рис. 3.51). Анализ структуры такой керамики показал отсутствие изменений в приповерхностном слое после отжига (рис. 3.52а) в отличие от образца, который не подвергался травлению (рис. 3.52б).

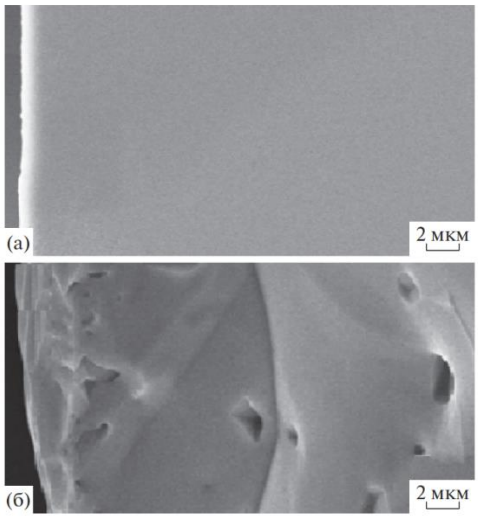


Рис. 3.52. РЭМ-изображения поперечного скола образцов нитрида циркония после отжига в вакууме при 900°С: а – после травления в течение 30 мин в HFконц, б – без травления.

Образование оксидной фазы при нагревании компактного нитрида титана на воздухе контролируется объемной диффузией кислорода из газовой среды через первоначально образующийся плотный слой рутила. Нагревание керамики в вакууме, или в среде азота при 400–800°С не изменяет ее фазовый состав и зеренную структуру. Образование кислородсодержащих фаз при нагревании компактного нитрида циркония, контролируется объемной и зернограничной диффузией кислорода. В начале процесса источником кислорода является приповерхностный аморфный слой, образующийся в процессе синтеза керамики. В дальнейшем, протекание окисления обусловлено диффузией кислорода из газовой среды через первоначально образующийся пористый слой оксида. Зернограничная диффузия кислорода

приводит к формированию на границах зерен кристаллического слоя оксида циркония и к зарождению трещин [216].

3.2.6 Исследование сверхпроводящих свойств керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана.

На рисунке 3.53 приведены температурные зависимости электрического сопротивления образцов нитридов титана, гафния и циркония. Синтезированный в данной работе при 2000 °С нитрид титана переходит в сверхпроводящее состояние при 4,75 К, что соответствует литературным данным [93].

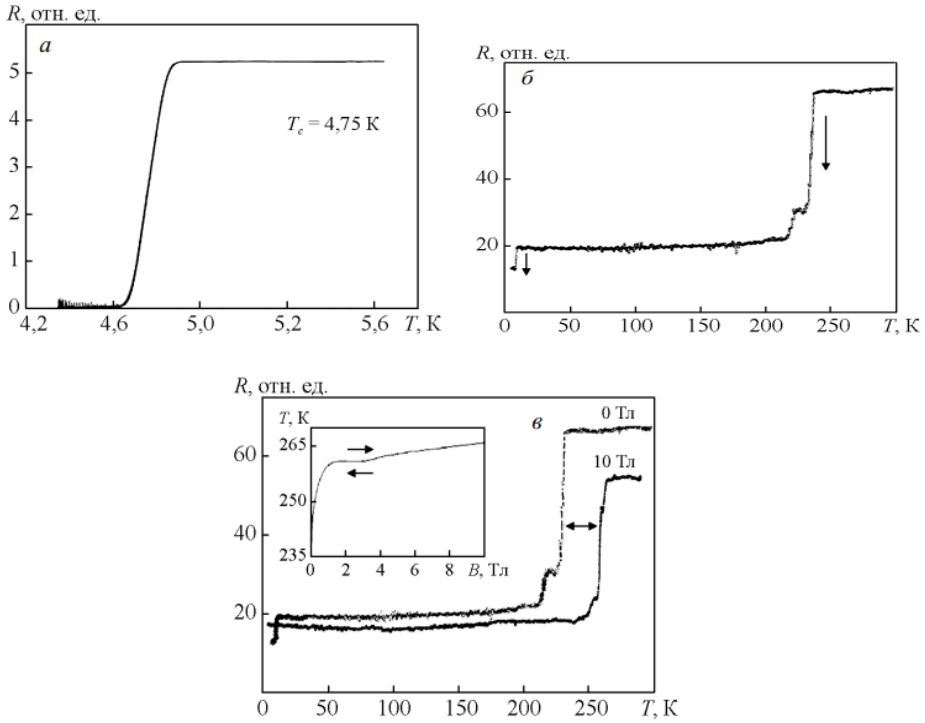


Рис. 3.53. Температурная зависимость электросопротивления образцов: а — нитрида титана, б — нитрида гафния, в — нитрида циркония.

На температурной зависимости электросопротивления нитрида гафния наблюдается резкое падение электросопротивления в узком температурном интервале 225 – 230 К наряду со сверхпроводящим переходом при 7,8 К (рис. 3.53б).

Температурная зависимость электросопротивления нитрида циркония имеет сдвиг порога резкого уменьшения электросопротивления от 225 – 300 К

до температур близких к 265 – 270 К с ростом индукции магнитного поля до 10 Тл. Температурный порог электросопротивления по мере уменьшения магнитного поля перемещается в исходное состояние без “деформации” и гистерезиса (рис. 3.53в) [218]. Чтобы исключить влияние на электрическое сопротивление нитридов примесей, межзеренных границ, напряжений и дефектов, возникающих при создании керамики, нитридизацией монокристаллической циркониевой заготовки синтезировали образец монокристаллического нитрида циркония. Электронограмма монокристаллического ZrN приведена на рисунке 3.54.

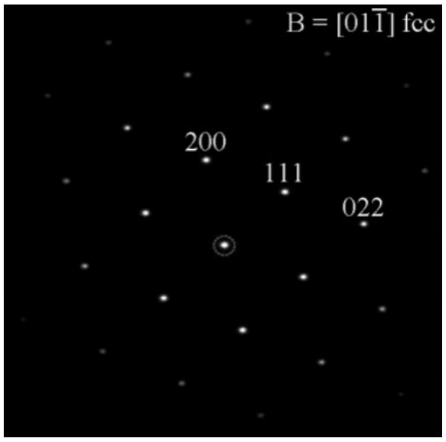


Рис. 3.54. Электронограмма монокристаллического ОК-нитрида циркония.

Рефлексы на электронограмме соответствуют кубическому нитриду циркония. Образование монокристаллического нитрида циркония происходит в процессе хемоэпитаксиального роста при температуре выше температуры полиморфного превращения Zr (ГПУ) → Zr (ОЦК). Кубическая решетка Zr обеспечивает возможность одноориентационной эпитаксии ZrN (кубическая решетка) на (001)Zr в ориентационном соотношении (001), [110]ZrN || (001), [100]Zr (К) при размерном несоответствии на межфазной границе около 0,1 %.

На рисунке 3.55 приведен график зависимости электрического сопротивления образца монокристаллического нитрида циркония от температуры. В исследуемом температурном интервале 4,2 – 300 К для образцов монокристалла нитрида циркония никаких изменений на кривой температурной зависимости сопротивления, кроме сверхпроводящего

перехода, не обнаружено. Температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет ~10 К, что соответствует литературным данным [Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка, 1969, 380 с.].

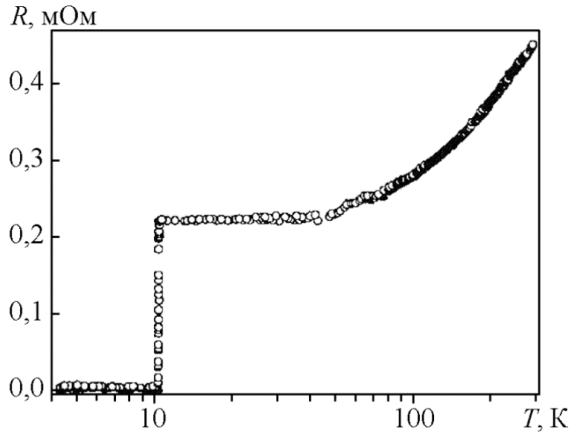


Рис. 3.55. Температурная зависимость электросопротивления образцов монокристаллического нитрида циркония.

Отсутствие скачков электросопротивления в поликристаллических образцах нитридов позволяет связать их с особенностями субструктуры. В поликристаллических образцах нитрида циркония и нитрида гафния обнаружено резкое уменьшение электросопротивления в диапазоне температур 200 – 250 К [218].

3.2.7 Исследование радиационной стойкости керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана.

Возросший интерес к нитридному ядерному топливу, которое является привлекательным для реакторов на быстрых нейтронах и для реакторов космического базирования, технологий замкнутого ядерного топливного цикла, мононитрид урана и плутония с добавками минорных актиноидов (U,Pu,A)N, где A: Np, Am, Cm для реакторов на быстрых нейтронах, твердые растворы, такие как (Pu, Am)N для управляемых ускорителями подкритичных реакторов заставляет совершенствовать уже известные технологии и искать принципиально новые подходы для получения керамических изделий сложных форм, недоступных традиционным методами. Еще одной концепцией является технология топлива с инертной матрицей, которое может использоваться для трансмутации трансурановых элементов для снижения

радиотоксичности отработавшего ядерного топлива. Материал инертной матрицы данного вида топлива должен обладать рядом свойств: высокая температура плавления, теплопроводность и радиационная стабильность. Такими свойствами обладают инертные матрицы на основе ZrC, TiC, ZrN и TiN. Например, нитрид титана предполагается использовать в качестве матрицы для дисперсного топлива в газовых реакторах на быстрых нейтронах. На рисунке 3.56 приведены дифрактограммы приповерхностного слоя необлученных и облученных образцов нитридов Ti, Zr, Hf. Нитриды однофазные и имеют поликристаллическую структуру с решеткой типа NaCl (пр. гр.) [219].

Параметр кристаллической решетки фазы TiN_x зависит от степени отклонения состава от стехиометрии и описывается следующим уравнением: a(Å) = 0.0467x + 4.1925 [220]. Величина параметра кристаллической решетки для нитрида титана (δ-фаза) 4.2317 ± 0.0005 Å (x = 0.84); для нитрида циркония – 4.5698 ± 0.0005 Å; для нитрида гафния – 4.5242 ± 0.0005 Å (x =1). Зависимость параметра кристаллической решетки от состава для ZrN_x носит немонотонный характер, что не позволяет однозначно установить степень соответствия стехиометрическому составу.

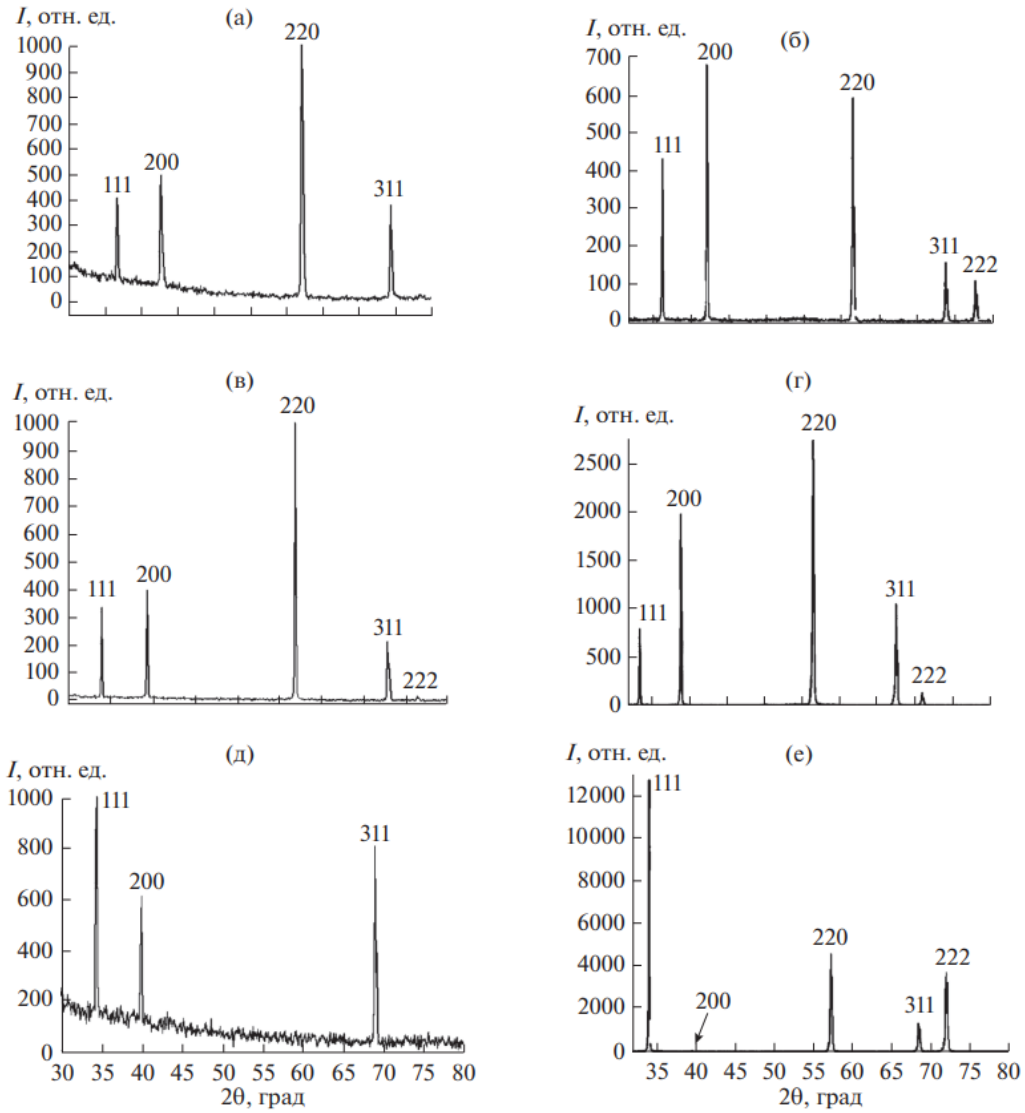


Рис. 3.56. Дифрактограммы приповерхностного слоя до (а, в, д) и после облучения (б, г, е): а, б – TiN_x; в, г – ZrN_x; д, е – HfN_x.

После облучения фазовый состав нитридов сохранился, параметр кристаллической решетки не изменился [221].

На рисунке 3.57 представлены РЭМ-изображения свободной поверхности образца TiN_x до (а) и после облучения ионным пучком (б), а также поперечного среза приповерхностного слоя после облучения (в), из которых следует, что в результате облучения увеличивается открытая пористость приповерхностного слоя.

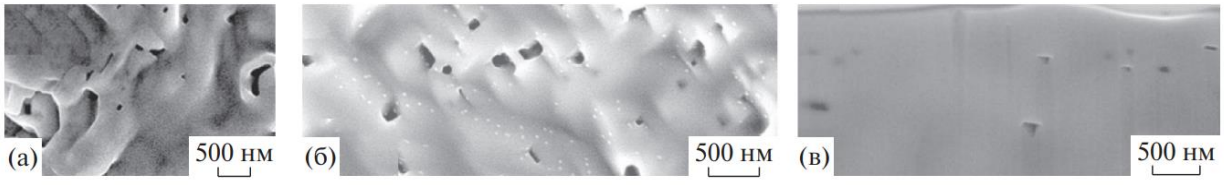


Рис. 3.57. РЭМ-изображения свободной поверхности керамики TiN_x до (а) и после облучения ионным пучком (б), а также поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя после облучения (в)

Судя по кристаллографической огранке пор можно сделать заключение о том, что структурная релаксация, инициированная облучением, завершена.

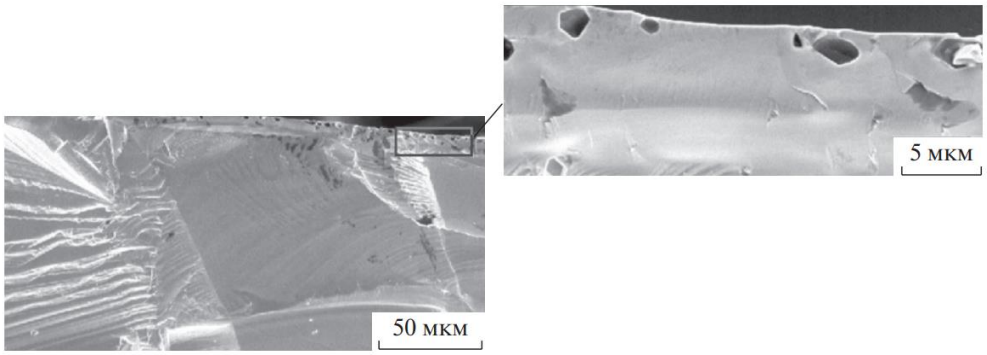


Рис. 3.58. РЭМ-изображения поверхности поперечного скола облученного образца HfN_x.

РЭМ-изображения поверхности поперечного скола (рис. 3.58) облученного образца HfN_x свидетельствуют об аналогичном проявлении эффекта облучения: радиационное стимулирование образования вакансий и их коалесценция с последующим огранением пор. Поверхность открытых пор имеет более совершенное огранение. Размер пор, характерный для HfN_x, на порядок величины больше, чем для TiN_x [221].

На рисунке 3.59 приведены РЭМ-изображения поверхности поперечного скола образца ZrN_x до облучения (а), свободной поверхности после облучения (б) и поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя после облучения (в).

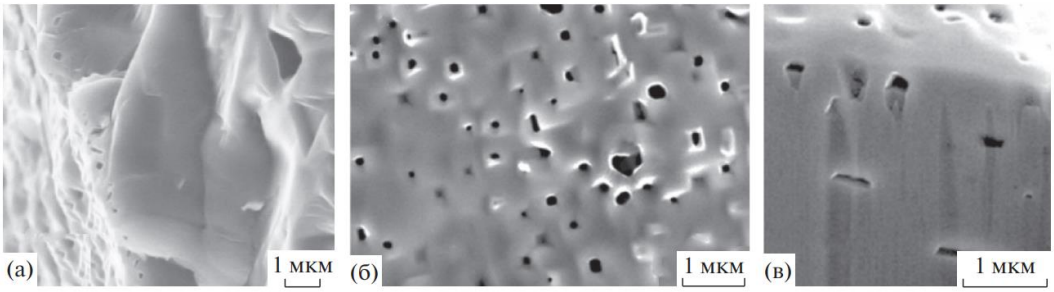


Рис. 3.59. РЭМ-изображения поверхности поперечного скола образца ZrN_x до облучения (а), свободной поверхности после облучения (б) и

поперечного среза ионным пучком приповерхностного слоя после облучения (в).

Из рисунка 3.59 следует примерно равная плотность пор для исходного и облученного образцов. Размер пор, характерный для облученного ZrNx, больше, чем для необлученного образца. Это можно объяснить тем, что образующиеся в результате облучения вакансии диффундируют к уже имеющимся порам и образования новых пор практически не происходит.

На рисунке 3.60 представлено ПЭМ-изображение поперечного среза образца ZrNx после облучения. Электронограмма выделенного участка характеризует ориентацию кристаллита ⟨110⟩ перпендикулярно поверхности образца (плоскость изображения (001)). Поры в основном сосредоточены в зоне свободной поверхности образца. Изгибные контуры экстинкции свидетельствуют о напряженном состоянии. В приповерхностной области образца (рис. 3.61) выявлены границы зерен (а) и ряды дислокаций, образующие границы субзерен (б).

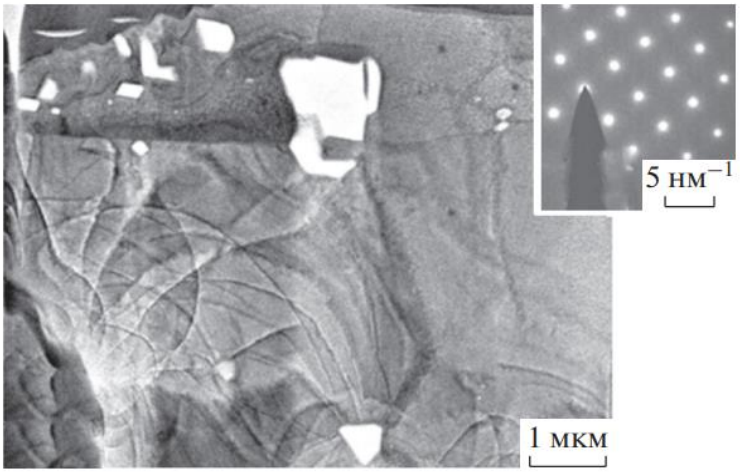


Рис. 3.60. ПЭМ-изображение поперечного среза образца ZrNx после облучения.

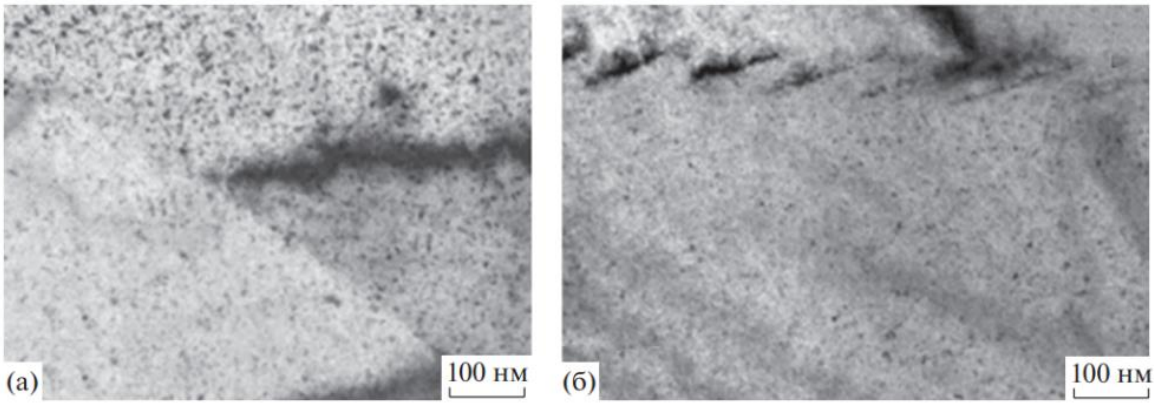


Рис. 3.61. ПЭМ-изображения поперечного среза приповерхностной области образца ZrN_x после облучения (а, б – см. текст).

На рисунке 3.62 представлено ПЭМ-изображение высокого разрешения облученного образца ZrN_x.

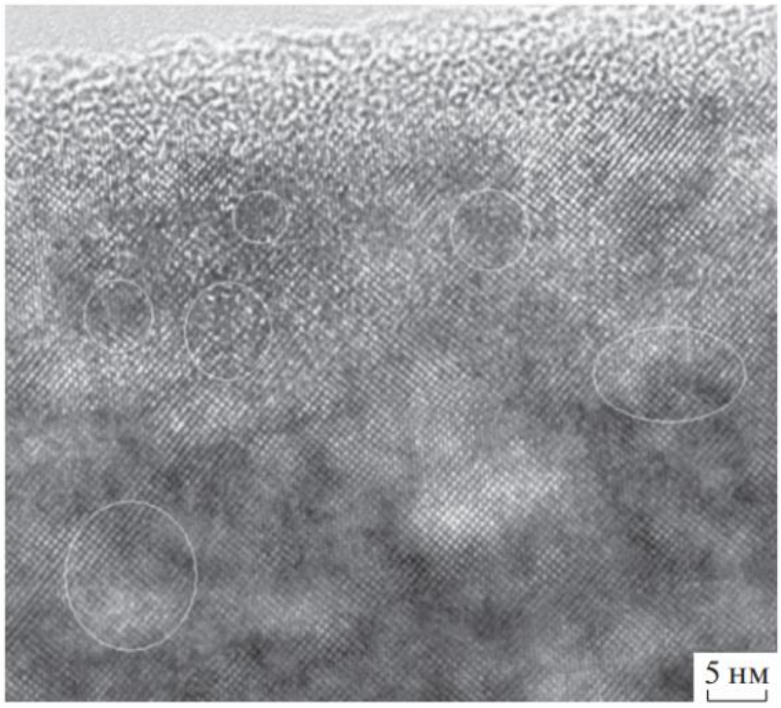


Рис. 3.62. ПЭМ-изображение высокого разрешения облученного образца ZrN_x (выделены области с нарушением трансляционной симметрии).

Наблюдаемые локальные нарушения трансляционной симметрии могут быть следствием облучения. Плотность нарушений порядка 10^{11} $см^{-2}$ при толщине исследуемого образца 5–10 нм. Недислокационный характер наблюдаемых нарушений в отличие от наблюдаемых в необлученных образцах ZrN_x [205] позволяет связать их природу с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона [221].

На рисунке 3.63 приведена рентгеновская дифрактограмма, характеризующая фазовый состав синтезированного при 2000°С образца после облучения [222].

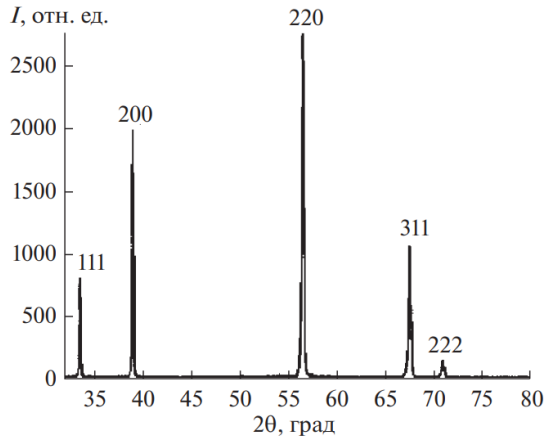


Рис. 3.63. Дифрактограмма керамики (2000°С) после облучения.

Фазовый состав компактных образцов керамики нитрида циркония, синтезированных при 1700, 2000 и 2300°С, после облучения практически не изменяется, параметр кристаллической решетки сохраняется. На рисунке 3.64 представлены ПЭМ-изображения и соответствующие им картины микродифракции “cross-section” образцов подвергнутой облучению керамики в пределах приповерхностной зоны. Поверхностная зона толщиной 30–40 нм исключена из рассмотрения, поскольку в исходных образцах она имеет элементный состав, сильно отличающийся от состава в объеме керамики и представляет собой аморфизированную пленку системы Zr–C–O согласно результатам оже-электроной спектроскопии. Характер картин микродифракции и изгибные контуры экстинкции свидетельствуют о сохранении микрокристаллической зеренной структуры.

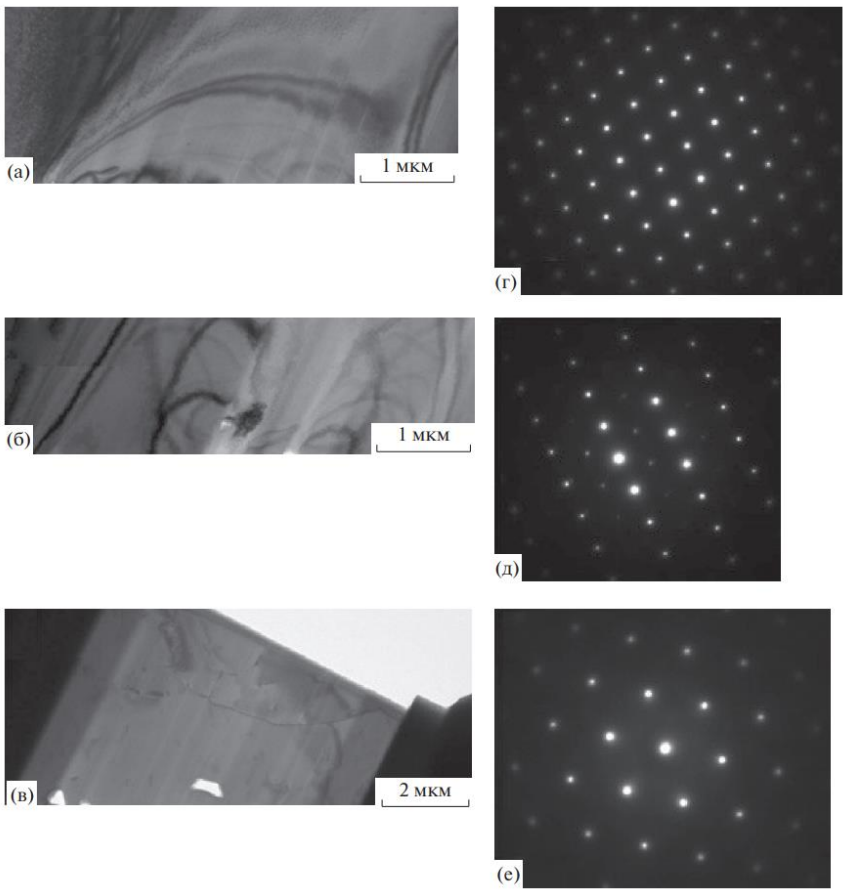


Рис. 3.64. ПЭМ-изображения (а–в) и картины микродифракции (г–е) облученной керамики нитрида циркония, 1700 (а, г), 2000 (б, д), 2300°С (в, е).

Заметных изменений в дислокационной субструктуре облученных образцов не происходит: плотность внутризеренных дислокаций сохраняется (~10^{11} $см^{-2}$). На рисунке 3.65 наблюдаемые дислокации отмечены цифрами: дислокация 1 выявляется в обоих действующих отражениях – 200 и 020, что соответствует вектору Бюргерса $\overline{b}_1$=1/2[110], лежащему в плоскости изображения (001); дислокации 2 и 3 разного знака с вектором Бюргерса $\overline{b}_{2,3}$=±1/2[101] ориентированы под углом к плоскости изображения.

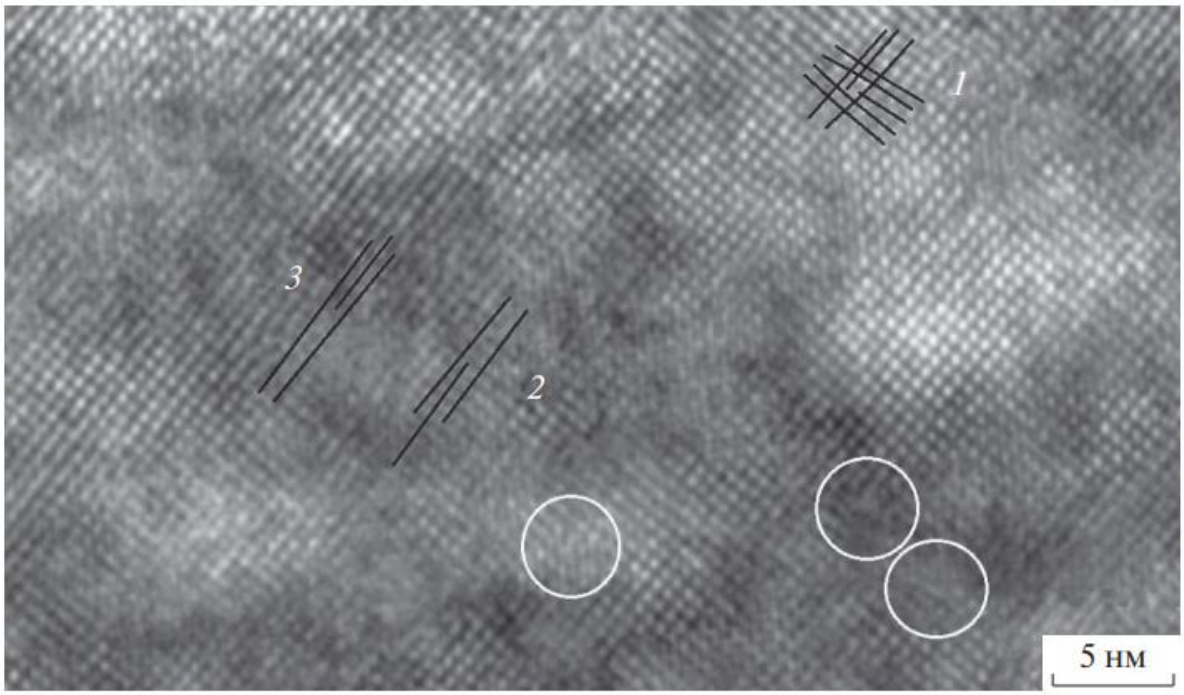


Рис. 3.65. ПЭМ-изображение высокого разрешения, характеризующее субструктуру облученного образца (обозначения в тексте).

Наряду с дислокациями в облученных образцах выявляются локальные напряжения в пределах участков, соизмеримых с параметром кристаллической решетки (выделены окружностями). В целом зеренная микроструктура керамики в результате облучения каких-либо изменений не претерпевает.

На рисунке 3.66 представлены рамановские спектры необлученных образцов нитрида циркония, синтезированных при 1700, 2000, 2300°С. В ходе исследования было установлено, что синтезированные образцы нитрида циркония являются раманактивными материалами. Это свидетельствует об отклонении их структуры от структуры стехиометрического состава.

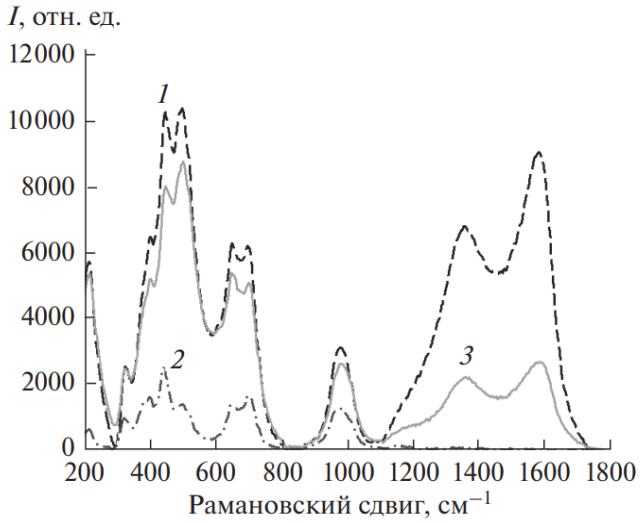


Рис. 3.66. Рамановские спектры необлученных образцов нитрида циркония, 1700 (1), 2000 (2), 2300°C (3).

Ввиду массивности исследуемых образцов рамановские спектры представляют собой ярко выраженную суперпозицию спектров первого и второго порядков. При этом акустические и оптические моды хорошо разделимы и сильно отличаются по интенсивности. Отмечается отсутствие диффузного спектрального фона на основных линиях, что характерно для кристаллов, не имеющих аморфных зон. Четырехкомпонентная комбинация оптических и акустических мод на рамановских спектрах, т.е. присутствие всех мод, характеризует достаточно высокое совершенство получаемых кристаллических материалов [222].

Следует отметить, что для описания пиков спектральных линий применимо Гауссово распределение, характерное для рамановских спектров первого порядка с индуцированными дефектами кристаллической решетки. В диапазоне частот 150–300 см–1 две акустические моды – поперечная (TA) и продольная (LA) – указывают на разупорядоченность одиночных акустических фононов. TA- и LA-моды относятся к атомам циркония, окружающим их атомам азота и вакансиям по азоту. Пики в диапазоне частот 300–430 $см^{-1}$ характерны для акустических мод рамановских спектров второго порядка – 2TA и 2LA. Идентифицируются пики, характерные для оптических мод рамановских спектров первого порядка: TO (450 $см^{-1}$) и LO (510 $см^{-1}$).

Оптические моды в рамановских спектрах первого порядка соответствуют связи Zr–N. Расщепление оптической моды свидетельствует о нарушении трансляционной симметрии, о высоких микронапряжениях в кристаллах и их пространственной ориентационной разнонаправленности. Эти результаты согласуются с наблюдаемыми особенностями субструктуры керамики [205], а именно, высокая плотность дислокаций (не менее 10^{11} $см^{-2}$), случайно распределенных в объеме зерен. При повышении температуры не происходит азимутального смещения рамановских спектров в область высоких частот.

Анализ рамановских спектров первого порядка показывает, что синтезированные образцы нитрида циркония имеют вакансии как по азоту, так и по цирконию, которые вызывают рассеяние фононов. Для всех образцов в диапазоне частот 650–750 $см^{-1}$ хорошо проявляется 2(A + O)-акустическая мода, совмещенная с оптической модой. Все спектры имеют ярко выраженный пик с максимумом 1000 $см^{-1}$, характерный для 2(O)–оптической моды. Наличие перекрывающихся вторичных акустических и оптических мод свидетельствует о включениях гексагональной фазы – α-твердого раствора. Обертоны более высоких порядков на рамановских спектрах не наблюдаются, что может свидетельствовать об однородной структуре керамики. Нитрид циркония, синтезированный при 2000°C, имеет более плотную структуру по сравнению с образцами, синтезированными при 1700 и 2300°C. Практически на всех спектрах присутствуют пики, характерные для углеродсодержащей фазы, наиболее соответствующей поверхностному слою, в котором углерод является преобладающим элементом (до 75 ат. %).

На рисунке 3.67 представлены спектры, характеризующие синтезированный при 1700°C образец керамики до и после облучения. В обоих случаях спектры 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.

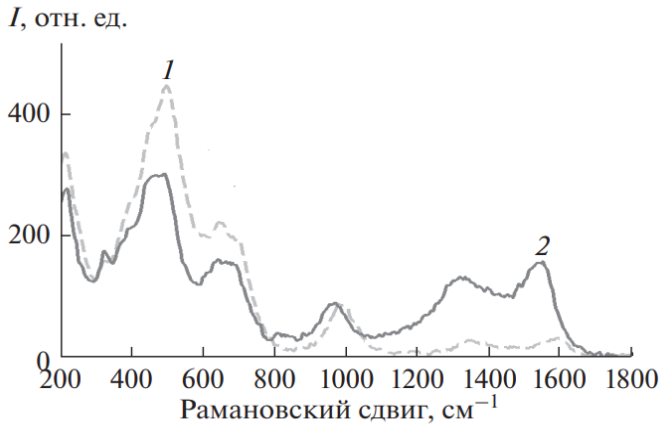


Рис. 3.67. Рамановский спектр керамики нитрида циркония, 1700°С, до (1) и после облучения (2).

Эффект облучения нитридов титана и гафния проявляется в образовании нано- и микропор в приповерхностном слое образцов. Для приповерхностного слоя необлученных и облученных образов нитрида циркония характерна нанопористость. Наличие пор в необлученных образцах ZrN_x, по-видимому, дает возможность структурной релаксации без образования дополнительного количества пор при облучении. Размер пор, характерный для облученного ZrN_x, больше, чем для необлученного образца. Методом высокоразрешающей ПЭМ в облученных образцах ZrN_x выявлены локальные нарушения кристаллической структуры недислокационного характера, природа которых связана с воздействием высокоэнергетических ионов ксенона. Облучение высокоэнергетическими ионами $^{+24}Xe_{136}$ не приводит к изменению зеренной микроструктуры компактной керамики нитрида циркония. Согласно данным КР и ПЭМ высокого разрешения возможны локальные нарушения кристаллической решетки нитрида в пределах участков, соизмеримых с ее параметром. Какого-либо воздействия гамма-излучения на кристаллическую структуру керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана не выявлено [222]. Проведенные исследования дают основания считать керамику, созданную прямой нитридизацией металлов подгруппы титана и изделия из нее перспективным материалом для использования в атомной технике.

3.2.8 Численное моделирование высокотемпературного диффузионного насыщения азотом металлов подгруппы титана.

Высокотемпературная нитридизация металлов подгруппы титана с образованием нитридной керамики происходит в результате контролируемого диффузией полистадийного процесса с образованием композитных структур и последующим их превращением в стехиометрический нитрид. Для решения задачи прогнозирования диффузионной зоны с заданными составом и структурой, проведено численное моделирование высокотемпературного (в том числе выше температуры плавления металла) диффузионного насыщения азотом титана и циркония.

Были расчитаны коэффициенты диффузии в сосуществующих фазах, дана оценка толщины каждого слоя, образующегося при диффузионном насыщении титана и циркония азотом [223]. Рассмотрены количественные соотношения между параметрами диффузионной зоны, характеризующейся ростом фаз. Использованы точные и приближенные соотношения для расчета толщин сосуществующих слоев и определения коэффициентов диффузии. Предполагается, что при реакционной диффузии процесс лимитируется диффузионной подвижностью атомов азота как для внутренних границ раздела, так и для внешней поверхности образца.

В рамках математического анализа полученных экспериментальных данных решались следующие задачи:

Первая задача состояла в оценке толщины каждого слоя образующейся в равновесных условиях гетероструктуры с использованием литературных значений коэффициентов диффузии сосуществующих фаз. Рассматриваемая задача направлена на определение оптимального режима диффузионного насыщения азотом титана или циркония, когда необходимо получить определенные толщины фаз.

Вторая, обратная по отношению к первой задача, состояла в нахождении коэффициентов диффузии в сосуществующих фазах с использованием экспериментальных характеристик процесса насыщения азотом

титана/циркония (элементный состав, толщина каждого слоя многокомпонентной слоистой гетероструктуры и полная площадь диффузионной зоны). Решение данной задачи актуально не только при разработке методов определения коэффициентов диффузии, но и для нахождения оптимальных условий создания диффузионных покрытий или гетерофазных структур с заданным расположением фаз.

Третья задача заключалась в расчете толщин слоев многокомпонентной слоистой гетероструктуры с использованием полученных коэффициентов диффузии в сосуществующих фазах.

Оценка толщины каждого слоя образующейся в равновесных условиях гетероструктуры.

При диффузионном насыщении азотом титана при температуре 1 500°C согласно диаграмме состояния системы титан–азот [219] образуются нитрид титана (TiN, или δ–фаза), (α–Ti + δ–Ti), α–Ti, (α–Ti + β–Ti) и β–Ti. Каждому из пяти слоев в порядке удаления от свободной поверхности рассматриваемого полубесконечного образца приписывали номер K (K = 1, 2, 3, 4, 5). Предполагаем, что концентрации c_k и c_k' на внешней и внутренней межфазной границе K–го слоя соответственно определяются диаграммой состояния и остаются постоянными при росте фазы; коэффициент диффузии D_K в рассматриваемых слоях не зависит от концентрации, координаты и продолжительности процесса нитридизации.

Для первого слоя (K = 1) очевидно, что концентрация на внешней межфазной границе (приповерхностный слой образа) является постоянной; принимали, что c_1 = 50 ат. % (эквиатомный состав). Остальные концентрации определяли согласно диаграмме состояния при 1 500°C. Концентрация азота на внутренней границе пятого слоя $c_5' = 0$. Таким образом, при гетерофазной диффузии концентрация на всех границах раздела фаз, концентрация на внешней поверхности образца, исходная концентрация, а также коэффициенты диффузии для каждой рассматриваемой фазы являются

постоянными величинами. Согласно условию непрерывности потока, на границах для координаты *x* границы К–го слоя в соответствии с [223]:

$$\frac{2\delta_{k-1}(D_{K-1}t/\pi)^{1/2}\exp(-x_K^2/4D_{K-1}t)}{erf\left[x_K/2(D_{K-1}t)^{1/2}\right]-erf\left[x_{K-1}/2(D_{K-1}t)^{1/2}\right]}-\frac{2\delta_K(D_Kt/\pi)^{1/2}\exp(-x_K^2/4D_{K-1}t)}{erf\left[x_{k-1}/2(D_Kt)^{1/2}\right]-erf\left[x_K/2(D_Kt)^{1/2}\right]}=\Delta_K x, \qquad (3.3)$$

где $\Delta_K = c'_{K-1} - c_K$, $\delta_K = c_K - c'_K$, $\mathrm{erf}\ z = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-\alpha^2} d\alpha$.

Для двух– и трехслойных сред, применяя метод последовательного исключения, система (3.3) численно решается относительно просто. В случае, когда количество слоев составляет пять, решение становится довольно громоздким, в связи с чем систему (3.3) рассматривали в линейном приближении, когда все величины вида $x/2(Dt)^{1/2}$ малы, кроме $x_{n+1} = \infty$. В рамках рассматриваемых условий в каждом слое ход концентрации будет аналитически представляться прямой линией.

В системе (3.3) ограничимся везде членами первого порядка малости, вследствие чего она примет следующий вид:

$$\begin{cases} \delta_{K-1}D_{K-1}(x_{K+1}-x_K)=\delta_K D_K(x_K-x_{K-1}), \\ K=2,3,\ldots n-1; \\ \delta_{n-1}D_{n-1}\left[(\pi D_n t)^{1/2}-x_n\right]=\delta_n D_n(x_n-x_{n-1}) \end{cases}, \qquad (3.4)$$

и имеет следующее решение:

$$h_k = (\pi D_n t)^{1/2}\delta_K D_K / \sum_{i=1}^{n}\delta_i D_i,\ K = 1, 2, \ldots n\text{-}1, \qquad (3.5)$$

где $h_k = x_{K+1} - x_K$ – толщина К–го слоя.

В расчетах в соответствии с диаграммой состояния системы титан–азот [219] принимали, что $c_2 = 29$ ат. %, $c_3 = 22$ ат. %, $c_4 = 9$ ат. %, $c_5 = 5$ ат. %. Время нитридизации $t = 60$ мин.

С целью нахождения c_K' численно решали уравнения, которые получены из соображений диффузии примеси в полубесконечное твердое тело от постоянного источника в пределах каждого слоя: в начальный момент времени $t = 0$ все точки тела имеют одинаковую концентрацию, равную нулю, а на поверхности К-го слоя ($x_K = 0$) задан закон, обеспечивающий постоянство

концентрации на рассматриваемой поверхности. В соответствии с [224] для К-го слоя:

$$c'_k = c_k \cdot \left(1 - erf \frac{h_k}{2\sqrt{D_k \cdot t}}\right). \quad (3.6)$$

При подстановке (3.5) в (3.6) при численном решении находим c_K'.

Коэффициент диффузии азота в нитриде титана определяется согласно закону Аррениуса:

$$D_1 = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]. \quad (3.7)$$

Применяя значение энергии активации диффузии E_a = 2.3 эВ и значение коэффициента диффузии при 2 000 К $D_1 = 2.9 \cdot 10^{-8}$ см^2·с$^{-1}$ [225], получаем при 1 500 °С $D_1 = 1.06 \cdot 10^{-9}$ см^2·с$^{-1}$.

Для определения коэффициентов диффузии азота в α–Ti и β–Ti применяли экстраполяцию данных работы [226], в результате чего были получены коэффициенты $D_3 = 8.75 \cdot 10^{-8}$ см^2·с$^{-1}$ и $D_5 = 1.70 \cdot 10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$. Коэффициенты D_2 и D_4 определяются как среднее арифметическое между коэффициентами диффузии сосуществующих слоев: $D_2 = 4.43 \cdot 10^{-8}$ см^2·с$^{-1}$, $D_4 = 1.29 \cdot 10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$. При 1 600 °С $D_1 = 2.37 \cdot 10^{-9}$ см^2·с$^{-1}$, $D_2 = 5.12 \cdot 10^{-8}$ см^2·с$^{-1}$, $D_3 = 1.00 \cdot 10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$, $D_4 = 1.50 \cdot 10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$, $D_5 = 2.00 \cdot 10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$.

Расчетные профили концентрации азота в титане представлены на рисунке 150. Толщина слоя нитрида титана зависит от температуры: при 1 500 °С, 60 мин. – 11 мкм, при 1 600 °С, 60 мин. – более 23 мкм. Толщина слоев прочих фаз с ростом температуры также увеличивается, но гораздо медленнее. Отрезки между переломами, соответствующими фазовым переходам, являются прямыми, что связано с линейным приближением системы уравнений (3.3). В действительности, границы раздела фаз перемещаются по параболическому закону [223]. Тем не менее, этот факт считали несущественным, а предложенный подход адекватным. Расчет величины коэффициента диффузии в пределах одной фазы совпадает с утверждением, что коэффициент диффузии азота в нитриде титана на два

порядка величины ниже коэффициента диффузии азота в β–фазе титана при одинаковой температуре [225].

Таким образом, при выбранных режимах нитридизации азот диффундирует в титан на глубину ~350 мкм, толщина слоя нитрида невелика, но соотношение толщины слоя нитрида титана к толщине слоя подвергшегося нитридизации металла, в целом с ростом температуры быстро увеличивается и при 1600 °С составляет ~ 0.15.

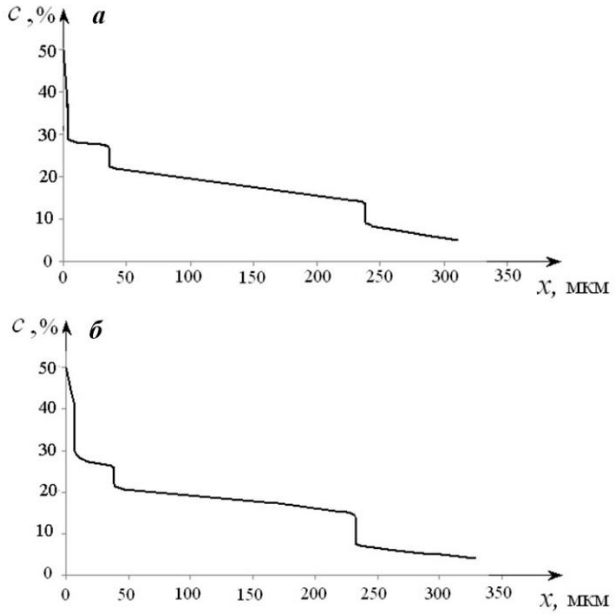


Рис. 3.68. Расчетный профиль концентрации азота в титане: а – 1500 °С, 60 мин.; б – 1600 °С, 60 мин.

При увеличении температуры от 1 500 °С до 1 600 °С в соответствии с диаграммой состояния системы титан–азот концентрация азота в точках фазовых переходов меняется незначительно, поэтому поведение кривых на рисунке 3.68 ***а*** и ***б*** имеет схожий характер. Легко показать, что ширина всех рассматриваемых слоев пропорциональна $\sqrt{t}$.

Расчет коэффициентов диффузии сосуществующих фаз с применением экспериментальных данных. Согласно РЭМ–исследованию поверхности поперечных сколов образцов приповерхностный слой формируется в процессе выхода на заданную температуру и представляет собой нитрид с близким к эквиатомному составом; под ним лежит основной слой нитрида TiN_x,

образующийся при заданной температуре, и слой твердого раствора азота в титане (рис. 3.69). С увеличением продолжительности процесса твердый раствор исчезает, нитрид титана занимает весь объем образца.

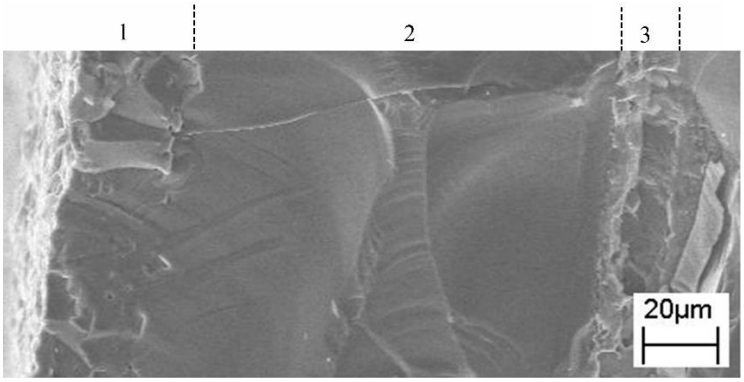


Рис. 3.69. РЭМ–изображение поперечного скола керамики нитрида титана, 1700 °С 11 мин: 1 – приповерхностный слой нитрида; 2 – основной слой нитрида; 3 – слой твердого раствора азота в титане.

Для расчета коэффициентов диффузии начальную концентрацию азота в приповерхностном слое принимали в соответствии с диаграммой состояния [219], элементный состав установленных фаз и толщину каждого слоя при заданных температурах определяли согласно РЭМ–изображению поперечного скола образца (рис. 3.69), полная площадь диффузионной зоны в рассматриваемом случае определяется как пропорциональная ей величина прироста массы образца, приведенная в работе [199] (рис. 3.1).

Для определения коэффициентов диффузии в рассматриваемых фазах, а также выявления количественных соотношений между ними, в соответствии с [223] выражение для определения диффузионного параметра $\delta_k D_k$ принимали в следующем виде:

$$2(\delta_k D_k)t = M_k(x_{k+1} - x_k), \qquad (3.8)$$

где M_k – интегральный диффузионный поток через внешнюю границу K–го слоя, который определяется по приросту массы поглощенного титаном азота (рис. 3.68).

Коэффициент диффузии D_1 определяли из аналитической зависимости (3.8):

$$(\delta_1 D_1) = \frac{M_1(x_2 - x_1)}{2t}. \qquad (3.9)$$

Для расчета δ_1 при 1700 °С согласно диаграмме состояния c_1 = 50 ат. %, в соответствии с экспериментальными данными c'_1 = 47 ат. %.

Коэффициенты диффузии D_2, D_3 могут быть вычислены посредством рекурентной аналитической зависимости (3.3), связывающей величину D_K с величиной D_{K-1}. В целях упрощения расчета применяли аналитическую зависимость (3.4). Таким образом, с применением рассматриваемого подхода можно по коэффициенту диффузии в одном слое провести расчет коэффициентов для всех остальных при условии, что известна толщина каждого слоя.

Экспериментально определенная толщина слоев (рис. 3.69): h_1 = 29 мкм, h_2 = 102 мкм, h_3 = 9 мкм. Полученное расчетное значение для коэффициента диффузии приповерхностного слоя нитрида составляет $3.87 \cdot 10^{-6}$ см^2·с$^{-1}$, основного слоя нитрида TiN_x – $7.11 \cdot 10^{-6}$ см^2·с$^{-1}$, твердого раствора азота в титане – $1.43 \cdot 10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$.

Согласно [227] коэффициент диффузии в нитриде титана рассчитывали следующим образом:

$$D_\delta = 4{,}4\left(\pm 1{,}62\right) \times 1_{0^{-5}} \times \exp\left(\frac{-36500 \pm 1400}{RT}\right). \qquad (3.10)$$

При 1700 °С в соответствии с (3.10) коэффициент диффузии лежит в интервале $2.76 \cdot 10^{-6} \div 7.06 \cdot 10^{-6}$ см^2·с$^{-1}$. Расчетные данные для коэффициента диффузии приповерхностного слоя нитрида согласуются с обозначенным интервалом.

Представленный подход позволяет оценить коэффициенты диффузии при высокотемпературной нитридизации титана в различных фазах с использованием данных по их толщинам, определяемым согласно РЭМ–исследованию морфологии поперечного скола образца и экспериментальным данным по приросту массы поглощенного титаном азота.

Расчет толщин слоев многокомпонентной слоистой гетероструктуры с использованием полученных коэффициентов диффузии в сосуществующих фазах. На основе экспериментальных данных энергодисперсионного микроанализа (1700 °С, 11 мин.) принимаем следующие значения концентраций: c_1 = 50 ат. %, c_2 = 40 ат. %, c_3 = 16 ат. %. Полученное расчетное значение толщины приповерхностного слоя нитрида составляет 28 мкм, основного слоя нитрида TiN_x – 104 мкм, твердого раствора азота в титане – 6 мкм (рис. 3.70).

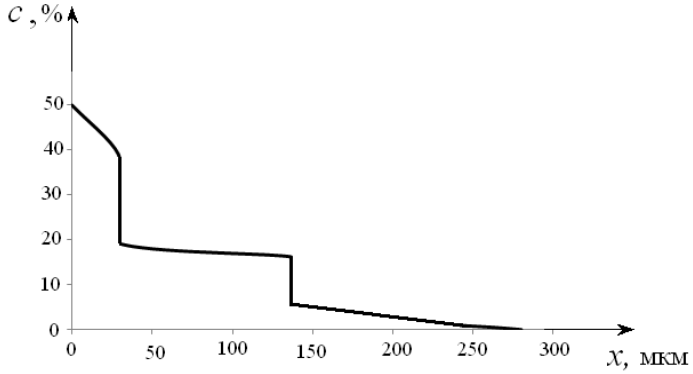


Рис. 3.70. Расчетный профиль концентрации азота в титане.1700 °С, 11 мин.

Расчетные значения толщины рассматриваемых слоев в целом соответствуют экспериментальным (рис. 3.1), что свидетельствует о высокой точности применяемого подхода. Для решения задачи прогнозирования диффузионной зоны с заданными составом и структурой, проведено численное моделирование высокотемпературного (в том числе выше температуры плавления металла) диффузионного насыщения титана азотом. Сравнение экспериментальных результатов и результатов моделирования диффузионного насыщения показывает, что распределение толщин сосуществующих слоев имеет схожий характер. Предложенная модель может быть использована для расчета параметров процесса высокотемпературной нитридизации титана.

3.2.9 Кинетика диффузии в двойных системах

От расположения и размера фаз, образующихся в диффузионной зоне, во многом зависят свойства синтезированного материала. Допущено, что

кинетика роста однофазного слоя лимитируется диффузионной подвижностью атомов как для внутренних границ раздела, так и для внешней поверхности образца.

1. Оценка толщин фазовых прослоек, образующихся при диффузионном насыщении. Для этого с известными коэффициентами диффузии для каждой фазы в системе Ti-N на основании диаграммы состояния были определены концентрации и расположение всех фаз, исходная поверхностная концентрация и время нитридизации. Решение такой задачи позволяет предложить оптимальные режимы диффузионного насыщения при получении на поверхности заготовки слоев фаз определенной толщины.

При диффузии азота в титан при температуре 1500 °С образуются слои, состоящие из разных фаз: нитрид титана (TiN, или δ-фаза), (α+δ)-Ti, α-Ti, (α+β)-Ti β -Ti.. Каждому из пяти слоев в порядке удаления от внешней поверхности рассматриваемого полубесконечного образца присваивали номер K (K = 1, 2, 3, 4, 5). Принимали, что концентрации c_k и c_k' передней и задней границ K-го слоя определяются диаграммой состояния, представленной на рисунке 3.1 и остаются постоянными в процессе роста фазы. Принимали, что коэффициенты диффузии D_K в разных слоях не зависят от концентрации, координаты или времени [219].

Для первого слоя (K = 1), очевидно, c_1 представляет постоянную концентрацию на внешней поверхности образца. Принимаем c_1 = 50%. Остальные концентрации определяем по диаграмме состояния системы Ti-N при температуре, например, 1500 °С. Концентрация c_5' = 0 (в последнем слое). Таким образом, при гетерофазной диффузии концентрация на всех границах раздела фаз, концентрация на внешней поверхности образца, исходная концентрация и все коэффициенты диффузии (для каждой фазы свой) являются постоянными величинами. Пусть время нитридизации составляет t = 1 ч. Из условия непрерывности потока на границах для координаты X границы K-го слоя в соответствии с [223] имеем:

$$\frac{2\delta_{k-1}\left(D_{K-1}t/\pi\right)^{1/2}\exp\left(-x_K^2/4D_{K-1}t\right)}{erf\left[x_K/2\left(D_{K-1}t\right)^{1/2}\right]-erf\left[x_{K-1}/2\left(D_{K-1}t\right)^{1/2}\right]}-\frac{2\delta_K\left(D_Kt/\pi\right)^{1/2}\exp\left(-x_K^2/4D_{K-1}t\right)}{erf\left[x_{k-1}/2\left(D_Kt\right)^{1/2}\right]-erf\left[x_K/2\left(D_Kt\right)^{1/2}\right]}=\Delta_K x, \quad (3.11)$$

где: $\Delta_K = c'_{K-1} - c_K$,

$\delta_K = c_K - c'_K$;

$$\text{erf } z = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-\alpha^2}d\alpha;$$

D_K – коэффициент диффузии азота в K-м слое;

x_K – глубина в K-м слое.

Для двух- и трехслойных сред, если применять метод последовательного исключения, эта система численно решается относительно просто; в нашем случае (когда слоев пять) решения становятся громоздкими. Поэтому систему (3.11) рассматривали в линейном приближении, когда все величины вида $x/2(Dt)^{1/2}$ малы, кроме $x_{n+1} = \infty$. При этом во всех слоях ход концентрации будет представляться прямой линией.

Ограничившись во всей системе (3.11) членами первого порядка малости, получали, что

$$\begin{cases} \delta_{K-1}D_{K-1}\left(x_{K-1}-x_K\right)=\delta_K D_K\left(x_K-x_{K-1}\right), \\ K=2,3,\ldots n-1; \\ \delta_{n-1}D_{n-1}\left[\left(\pi D_n t\right)^{1/2}-x_n\right]=\delta_n D_n\left(x_n=x_{n-1}\right) \end{cases} \quad (3.12)$$

имеет следующее решение:

$$h_k = \left(\pi D_n t\right)^{1/2}\delta_K D_K / \sum_{i=1}^{n}\delta_i D_i,\ K = 1, 2, \ldots n\text{-}1, \quad (3.13)$$

где $h_k = x_{K+1} - x_K$ представляет собой толщину K-го слоя.

В расчетах принято: c_1 = 100%, c_2 = 29%, c_3 = 24%, c_4 = 9%, c_5 = 5% (в соответствии с рисунком 3.1).

Коэффициент диффузии азота в нитриде титана при интересующей нас температуре определялся по закону Аррениуса:

$$D_1 = D_0 \cdot \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right], \quad (3.14)$$

используя значение энергии активации диффузии E_a = 2,3 эВ и известный коэффициент диффузии [225] при ~ 2000 К $D_1 = 2{,}9\cdot10^{-8}$ см^{2}с$^{-1}$.

Для определения коэффициентов диффузии азота в α-Ti и β-Ti использовали экстраполяцию данных работы [226]. Коэффициенты соответственно $D_3 = 8{,}75 \cdot 10^{-8}$ см^2/с, $D_5 = 10^{-6}$ см^2/с. Коэффициенты D_2 и D_4 определяли как среднее арифметическое между коэффициентами диффузии соседних слоев.

Результаты расчетов представлены на рисунках 3.71 и 3.72. Видно, что ширина слоя нитрида титана очень сильно зависит от температуры – при 1500 °С и нитридизации в течение 1 ч ширина слоя нитрида составляет 11 мкм, а при температуре 1600 °С ширина слоя превышает 23 мкм. Отрезки между переломами, соответствующими фазовым переходам, являются прямыми. Это связано с линейным приближением системы уравнений (3.12). В действительности, границы раздела фаз перемещаются по параболическому закону в соответствии с [223]. Тем не менее, считали это несущественным, а предложенный подход адекватным. Расчет коэффициентов диффузии в пределах одной фазы совпадает с утверждением [225], что коэффициент диффузии N в TiN на два порядка ниже коэффициента диффузии N в β-фазе Ti при одинаковой температуре.

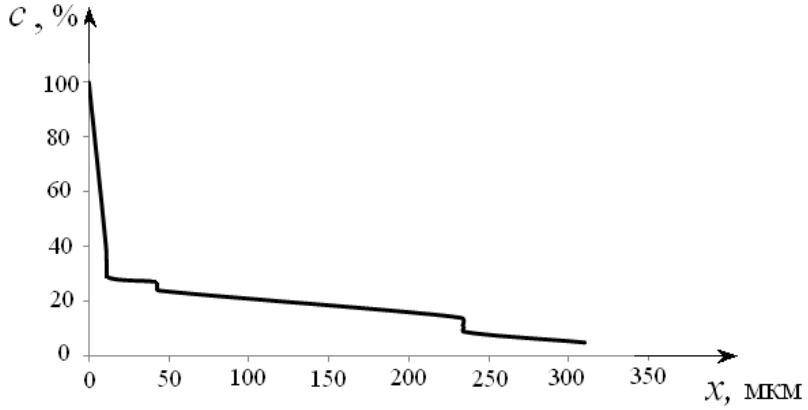


Рис. 3.71. Расчет толщины слоев и хода концентрации в системе Ti-N: t = 1 ч, T = 1500 °C, $D_{TiN} = 1{,}061 \cdot 10^{-9}$ см^2/с; $D_{TiN+\alpha\text{-}Ti} = 4{,}428 \cdot 10^{-8}$ см^2/с, $D_{\alpha\text{-}Ti} = 8{,}75 \cdot 10^{-8}$ см^2/с; $D_{\alpha\text{-}Ti+\beta\text{-}Ti} = 1{,}288 \cdot 10^{-7}$ см^2/с; $D_{\beta\text{-}Ti} = 1{,}7 \cdot 10^{-7}$ см^2/с

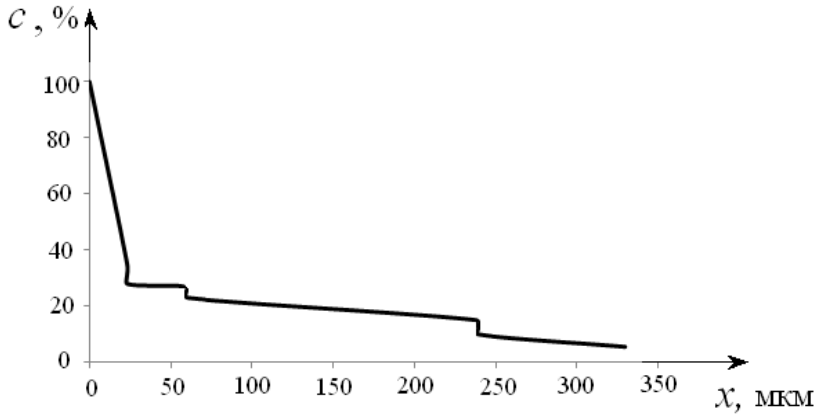


Рис. 3.72. Расчет толщины слоев и хода концентрации в системе Ti-N: t= 1 ч, T = 1600 °C, $D_{TiN} = 2{,}367 \cdot 10^{-9}$ см^2/с; $D_{TiN+\alpha\text{-}Ti} = 5{,}118 \cdot 10^{-8}$ см^2/с, $D_{\alpha\text{-}Ti} = 1{,}000 \cdot 10^{-7}$ см^2/с; $D_{\alpha\text{-}Ti+\beta\text{-}Ti} = 1{,}5 \cdot 10^{-7}$ см^2/с; $D_{\beta\text{-}Ti} = 2{,}0 \cdot 10^{-7}$ см^2/с.

Ширина слоев других фаз с ростом температуры также увеличивается, но гораздо медленнее. Таким образом, при выбранных режимах нитридизации (длительность 1 ч, температура 1500-1600 °C) азот проникает в титан на глубину около 350 мкм, толщина нитрида невелика, но соотношение толщин нитридного слоя к общему слою, подвергшемуся нитридизации, с ростом температуры быстро увеличивается и при 1600 °C составляет около 15%. Однако соотношение слоев очень сильно зависит от выбранных коэффициентов диффузии, значение которых во многом определяет подвижность атомов азота.

При увеличении температуры от 1500 °C до 1600 °C в соответствии с диаграммой состояния Ti-N концентрации азота в точках фазовых переходов изменяются незначительно, поэтому ход кривых на диаграмме состояния и рисунке 3.71 схож.

Также легко показать, что ширина всех слоев пропорциональна $\sqrt{t}$.

2. Обратная по отношению к сформулированной ранее, задача состоит в нахождении коэффициентов диффузии во всех фазах по характеристикам процесса гетерофазной диффузии, определяемым экспериментально. Эта задача представляется важной не только в смысле разработки методов определения коэффициентов диффузии и возможности накопления сведений о значениях параметров диффузии в различных сплавах. Определение

коэффициентов диффузии необходимо для решения задач, связанных с отысканием оптимальных условий для создания диффузионных покрытий или нужного расположения фаз. Следует отметить, что коэффициенты диффузии, в особенности при больших концентрациях диффундирующего элемента, не только характеризуют подвижность последнего в основе решетки фазы, но и определенным образом учитывают диффузию атомов основного реагента, вследствие чего они могут в той или иной степени отличаться от величин, полученных другими методами.

Расчет коэффициентов диффузии проводили при известной начальной концентрации азота на поверхности образца в системах Ti-N и Zr-N (определяется по диаграмме состояния), а также толщины слоев при заданных температурах и величины полной площади диффузионной зоны (в нашем случае пропорциональная ей величина изменения веса образца, приведенная в [199]).

В некоторых случаях при определении коэффициентов диффузии в фазах полагают, что зависимость толщины *K*-го слоя от времени можно представить выражением $h_K = \gamma_K (D_K t)^{1/2}$, где $\gamma_K \sim 1$. Формула (3.13) показывает, что в стационарном приближении, толщина слоя пропорциональна первой степени коэффициента диффузии в нем и лежит между нулем и величиной $(\pi D_n t)^{1/2}$, где D_n – коэффициент диффузии в последней зоне (твердом растворе). Поэтому указанный выше способ может дать лишь общую оценку величин коэффициентов диффузии в системе в целом и не годится для выявления количественных соотношений между коэффициентами диффузии в различных фазах. Поэтому использовали другой подход.

В соответствии с [223] выражение для определения диффузионного параметра ($\delta_k D_k$) записывали:

$$2(\delta_k D_k)t = M_k(x_{k+1} - x_k). \qquad (3.15)$$

где M_k – интегральный диффузионный поток через переднюю стенку *K*-го слоя. Его определяли по привесу массы образца (рис. 3.1).

Значение D_1 находили из выражения (3.14):

$$(\delta_1 D_1) = \frac{M_1(x_2 - x_1)}{2t}. \qquad (3.16)$$

Величину δ_1 легко найти по диаграмме состояния [219], приняв c_1 = 50% (что соответствует стехиометрическому составу ZrN), а c'_1 = 48% (для T = 1500 °С) или c'_1 = 0,46 (для T = 2400 °С). Последующие коэффициенты D_2, D_3 будем вычислять с помощью рекурентного уравнения (1), прямо связывающего D_K с величиной D_{K-1} (в целях упрощения расчетов используем уравнение (2)). Таким образом, если определены толщины слоев фаз, по одному коэффициенту диффузии можно расчитать все остальные. Допускали, что в приповерхностном слое и в глубине коэффициенты диффузии нитрида различаются, поскольку их стехиометрический состав разный (в приповерхностном слое – TiN, а в последующем – TiN_{1-x} с недостатком азота).

Проведем расчет коэффициентов диффузии при нитридизации титана, для этого воспользуемся данными рисунков 3.1, 3.69.

В течение 11 мин. (рис. 3.96) морфологически четко разделяются три слоя неодинаковой толщины и дисперсности структуры. Приповерхностный слой (1), образующийся, в основном, в процессе выхода на заданную температуру, представляет собой нитрид с составом, близким к стехиометрическому. Под ним лежит основной слой нитрида (2), образующийся при заданной температуре и слой твердого раствора азота в титане (3). После 30 мин. (начало второго этапа процесса) фаза твердого раствора уже не выявляется, то есть нитридная фаза простирается на всю толщину образца.

Из рисунка 3.1 имеем:

$h_1 = x_2 - x_1$=29 мкм;

$h_2 = x_3 - x_2$=102 мкм; (3.17)

$h_3 = x_4 - x_3$=9 мкм;

Таблица 3.3. Расчетные коэффициенты диффузии в системе Ti-N

Температура	D, см^2/с		
	Приповерхностный слой	TiN_{1-x}	Твердый раствор азота в титане
1700 °С	$1.192 \cdot 10^{-6}$	$9{,}11 \cdot 10^{-6}$	$1{,}427 \cdot 10^{-7}$

Из таблицы видно, что коэффициент диффузии нестехиометрического нитрида несколько выше, чем приповерхностного.

Согласно [227] коэффициент диффузии в δ-Ti рассчитывается по формуле:

$$D_\delta = 4{,}4\left(\pm 1{,}62\right) \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{-36500 \pm 1400}{RT}\right) \quad (3.18)$$

Для 1700 °С коэффициент лежит в интервале $2{,}758\cdot10^{-6} \div 7{,}058\cdot10^{-6}$. Т.е. расчетные данные приповерхностного слоя попадают в этот интервал.

Из рисунка 3.24 при времени нитридизации 4 мин:

$$h_1 = (x_2 - x_1) = 7 \text{ мкм},$$
$$h_2 = (x_3 - x_2) = 39 \text{ мкм}, \quad (3.19)$$
$$h_3 = (x_4 - x_3) = 38{,}5 \text{ мкм}.$$

Из рисунка 3.26 при времени нитридизации 11мин:

$$h_1 = (x_2 - x_1) = 40 \text{ мкм},$$
$$h_2 = (x_3 - x_2) = 200 \text{ мкм}, \quad (3.20)$$
$$h_3 = (x_2 - x_1) = 80 \text{ мкм}.$$

Результаты расчетов представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Расчетные коэффициенты диффузии в системе Zr-N

Температура	D, см^2/с		
	Приповерхностный слой	ZrN_{1-x}	Твердый раствор азота в цирконии
1500 °С	$1{,}758\cdot10^{-9}$	$5{,}389\cdot10^{-9}$	$7{,}52\cdot10^{-9}$
2400 °С	$1{,}263\cdot10^{-8}$	$2{,}313\cdot10^{-8}$	$1{,}525\cdot10^{-8}$

В работе [199] приведены данные, необходимые для нахождения по уравнению (3.14) коэффициента диффузии при разных температурах. Например, в интервале 1260-1720 °С необходимо использовать коэффициенты $D_0 = 1.69\cdot10^2$ см^2/с и $E_a = 53{,}66$ ккал / моль, тогда коэффициент диффузии при температуре 1500 °С $D_{TiN} = 2{,}538\cdot10^{-10}$ см^2/с. Для нестехиометрического нитрида циркония приведено выражение расчета коэффициента диффузии в интервале температур 2400-2600 °С, в котором $D_0 = 2{,}6\cdot10^2$ см^2/с, $E_a = 97$ ккал/

моль. При этих значениях $D_{TiN} = 3{,}768 \cdot 10^{-7}$ см^2/с. Учитывая больший прирост массы при времени выдержки, что и в системе Ti-N, (рис. 3.5), вызывают сомнения очень низкие значения коэффициента диффузии при температуре 1500 °С. В других работах значение коэффициента диффузии найти не удалось.

Таким образом, представленная методика позволяет оценить коэффициенты диффузии в различных фазах по поперечному сколу образца и приросту массы.

3. Полученные коэффициенты диффузии в трех фазах использовали для расчета кинетики нитридизации систем Ti-N и Zr-N и ширины слоев различных фаз. Для расчета взяли время (11 мин), соответствующее экспериментальным данным.

В системе Ti-N использовали значения концентраций для Т = 1500 °С, времени нитридизации 4 мин: $c_1 = 50\%$, $c_2 = 46\%$, $c_3 = 24\%$.

Расчетные значения толщин слоев:

$h_1 = 29$ мкм;

$h_2 = 107$ мкм; (3.21)

$h_3 = 5$ мкм.

Сравнение (3.19) и (3.20) показывает, что расчетные значения толщин слоев по найденным ранее коэффициентам диффузии в целом соответствуют экспериментальным. Концентрационная кривая в линейном приближении представлена на рисунке 3.70.

Аналогично, для системы Zr-N значения концентраций: $c_1 = 50\%$, $c_2 = 46\%$, $c_3 = 24\%$.

Для $T = 1500$ °С и $t = 4$ мин. расчетные значения толщин слоев:

$h_1 = 7$ мкм;

$h_2 = 118$ мкм; (3.22)

$h_3 = 112$ мкм.

Для $T = 2400$ °С и 11 мин. нитридизации:

$h_1 = 19$ мкм;

h_2 = 307 мкм; (3.23)

h_3 = 236 мкм.

c_1 = 50%, c_2 = 48%, c_3 = 30%, графики представлены на рисунке 3.72.

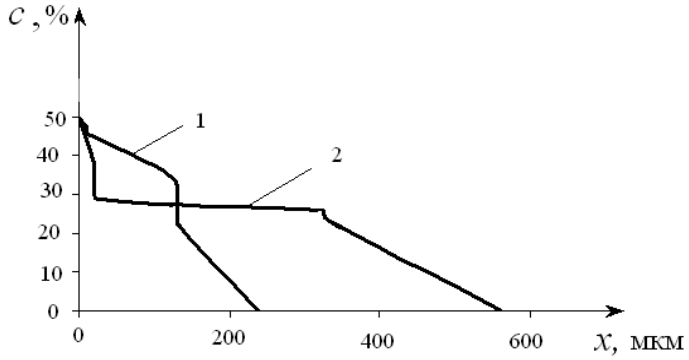


Рис. 3.72. Расчет толщины слоев и хода концентрации в системе Zr-N по найденным коэффициентам диффузии:

1 - t = 4 мин, T = 1700 °C; 2 – T = 2400 °C

Для синтезированной нитридной керамики Ti-N и Zr-N проведена оценка кинетических закономерностей в двойных системах металл-азот. В равновесных системах построены кинетические кривые и определены толщины слоев каждой фазы по диаграмме состояния и коэффициентам диффузии; в неравновесных системах – определены коэффициенты диффузии каждой фазы по продольному сколу и приросту массы образца с последующим построением кривых распределения концентрации. Сопоставление начальных и конечных данных подтверждает, что погрешность расчетов находится в пределах допустимого порядка.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Высокотемпературное насыщение металлов подгруппы титана азотом проходит в две стадии: первая, характеризующаяся исчезновением металлической фазы, аппроксимируется экспоненциальной зависимостью от времени, вторая, характеризующаяся образованием нитрида стехиометрического состава – линейной. На втором этапе процесса фаза твердого раствора азота в металле может сохраняться в объеме в виде включений до окончания нитридизации. В процессе синтеза происходит снижение величины электропроводности до минимального значения,

соответствующего удельному электросопротивлению материала при соответствующей температуре [199; 200].

В отличие от сложных кинетических зависимостей, описывающих уплотнение порошковых материалов, кинетические кривые процессов прямой нитридизации аппроксимируются тремя законами: параболическим законом на стадии образования тонких пленок [228], экспоненциальным при нитридизации металла в объеме образца и линейной зависимостью на конечной стадии процесса [199; 200]. Кинетические кривые изменения электропроводности отражают процесс нитридизации металла от стадии образования твердого раствора до его полного превращения в стехиометрический нитрид с максимальным значением электропроводности.

Создание нитридной керамики полной нитридизацией титана, циркония и гафния в атмосфере азота происходит через стадию образования слоистых структур. На первом этапе образуются композитные гетероструктуры состава MeN – (MeNx/α-твердый раствор азота в металле/MeNx) – MeN (Me = Ti, Zr, Hf). Внешний слой композита состоит из стехиометрического нитрида, твердость которого соответствует предельному значению твердости для соответствующего нитрида. Для внутренней области характерен градиент элементного состава с уменьшением концентрации азота к центру образца. Изменение состава фаз подтверждается данными об изменении твердости по поперечному сечению керамики. Особенность образующейся гетероструктуры объясняется тем, что до температуры перитектической реакции рост нитрида происходит одноориентационно по хемоэпитаксиальному механизму в пределах зерна металла. Определяются внешний слой стехиометрического нитрида, под ним область нестехиометрического нитрида и в центре область α-твердого раствора азота в металле. При температуре выше температуры плавления металла образуется жидкая фаза, которая удерживается в объеме образца слоем тугоплавкого стехиометрического нитрида. С появлением расплава внутри нитридной оболочки образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на

внутренней поверхности внешнего слоя нитрида, что приводит к росту толщины последнего. Когда нитридизация идет через жидкую фазу твердого раствора, происходит множественное зарождение твердой нитридной фазы, о чем свидетельствует высокая плотность дислокаций. Тот факт, что две дислокации разного знака не аннигилировали при температуре синтеза, свидетельствует о предельно низкой пластичности ZrN. Внешней поверхности свойственны открытые поры с гранением, соответствующим граням кристаллической решетки. На поперечном срезе выявляются также внутренние поры. В процессе нитридизации циркония при $T \geq T_{пл}$ происходит образование поверхностных пор с четко ограненными границами, соответствующими всем плоскостям с малыми индексами кристаллической решетки нитрида. Установлено, что с увеличением температуры и времени синтеза происходит уменьшение параметра кристаллической решетки нитрида со стабилизацией величины, соответствующей стехиометрии ZrN. С увеличением температуры и времени синтеза происходит уменьшение параметра кристаллической решетки нитрида со стабилизацией величины, соответствующей согласно литературным данным стехиометрии образующегося нитрида. Природа поликристаллических слоев разной дисперсности объясняется на основе многоориентационной эндотаксии ZrN при достижении необходимой концентрации твердого раствора.

Морфологически четко можно разделить поликристаллические нитридные слои различной толщины и дисперсности и слой твердого раствора азота в металле. Приповерхностный слой нитрида, образовавшийся в процессе выхода на стационарную температуру синтеза, ограничен толщиной 4 ÷ 10 мкм с размером зерна ~ 5 мкм. Слой нитрида толщиной 35 ÷ 40 мкм, образовавшийся при установившейся температуре, имеет размер зерна, близкий к 35 ÷ 40 мкм. Зерна в слое твердого раствора азота в цирконии имеют длину до 15 мкм и ширину до 2.5 мкм. Одновременно с ростом толщины нитридных слоев (до 20 мкм для приповерхностного и до ~ 100 мкм для слоя внутреннего нитрида) происходит увеличение размеров зерен

поликристаллической фазы твердого раствора азота в металле до 150-170 мкм. В дальнейшем фаза твердого раствора азота в металле в центральной части образца исчезает и стехиометрический нитрид занимает весь оставшийся объем образца. В центре образца обнаруживается четкая граница, сформированная за счет объединения фронтов реакции. Дальнейшее исчезновение четкой границы в центре образца обусловлено протеканием рекристализационных процессов в объеме нитрида, а также из-за спекания зерен, близких по ориентации. 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. При температуре T > 1/3TSL в исходном металле протекает процесс рекристаллизации и образование нитрида происходит уже в пределах более крупных зерен α-твердого раствора азота в металле, что способствует формированию крупнозеренной структуры внутреннего слоя нитрида. При увеличении длительности нагрева происходит рекристаллизация и селективный рост зерен преимущественной ориентации <110> в приповерхностном слое нитрида, при 2 400 °C реализуются обе текстуры – <100> и <110>. Таким образом в процессе нитридизации титана, циркония и гафния формируется керамика на основе нитрида с сильно выраженным различием зеренной структуры приповерхностного и внутреннего слоев нитрида. Наблюдаемое формирование текстуры слоя нитрида хорошо согласуется с текстурой исходных образцов металла и является следствием процесса эндотаксии нитрида относительно α-твердого раствора азота в металле.

Обобщая результаты исследований можно предложить возможный механизм протекания процесса нитридизации металлов подгруппы титана. В соответствии с диаграммой состояния [219], при быстром выходе на температуру выше 1860-2000°C следует ожидать перитектической реакции и образования жидкой фазы твердого раствора с включениями MeN. На

начальной стадии до температуры перитектической реакции ориентированный рост керамики происходит по хемоэпитиксиальному 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 металла. При этом образование нитрида протекает как в расплаве, так и на поверхности образованного внешнего слоя нитрида опять же по хемоэпитаксиальному механизму. По-видимому, в описанных выше условиях рост внешнего слоя происходит за счет эпитаксиального осаждения нитрида циркония из расплава центральной части образца, а также хемоэпитаксиального роста из жидкой фазы, содержащей твердый раствор азота в металле.

Образование нитридной фазы при высокотемпературном азотировании можно рассматривать как твердофазный процесс эндотаксии нитрида металла относительно матрицы (твердый раствор азота в металле). Так, в случае нитридизации циркония следовало бы ожидать ориентационное соотношение:

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

Но направление роста <111> для материала с кристаллической решеткой типа NaCl неблагоприятное. При размерном несоответствии около 0.005 в обоих случаях в плотных направлениях вероятны следующие соотношения:

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

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

Похожая кинетика роста и механизмы формирования характерна не только для нитридов металлов подгруппы титана, но и в случае формирования керамики на основе других химических соединений с кубической решеткой. При образовании кубического ZrO_2 на ориентированных тонких пленках циркония двухосные текстуры оксида задаются текстурами исходной пленки металла так же, как и в процессе нитридизации. Блочная нанокристаллическая субструктура оксида обусловлена реализацией в пределах одного зерна Zr

нескольких эквивалентных ориентаций (многоориентационная хемоэпитаксия). Похожим образом происходит образование пленки кубического оксида никеля на матрице металлического никеля. Ориентационные направления роста образовавшейся фазы кубического оксида и субструктура оксида никеля обусловлены реализацией в пределах одного зерна пяти различных ориентаций.

Преимущество подхода, основанного на прямой нитридизации (окислительное конструирование), состоит в том, что в результате химического превращения получается компактная нитридная структура без передела, сохраняющая конфигурацию исходной металлической заготовки [229].

Используя широкий выбор заготовок из металлов и сплавов, можно за одну технологическую стадию создавать керамику, в том числе с внутренним свободным объемом и композиты, состоящие из слоев с разным химическим составом, субструктурой и механическими свойствами.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Прямым азотированием металлических заготовок из титана, циркония и гафния, состоящих из набора объектов заданной формы, созданы керамические изделия на основе высших термодинамически устойчивых нитридов, сохраняющие исходную конфигурацию металлических составных частей;

2. В результате полистадийного процесса азотирования можно за одну технологическую стадию создавать керамику в том числе с внутренним свободным объемом и композиты, состоящие из слоев с разным химическим составом, субструктурой и механическими свойствами;

3. Установлено, что процесс создания нитридной керамики возможно проводить при температуре ниже и выше температуры перитектики с образованием жидкой фазы, удерживаемой в объеме образца тугоплавким химическим соединением;

4. Выявлено, что на начальной стадии до температуры перитектической реакции ориентированный рост керамики происходит по хемоэпитиксиальному механизму на поверхности зерен металла за счет диффузии азота через образующийся слой нитрида. Если температура процесса превышает температуру плавления металла, рост происходит за счет эпитаксиального осаждения из расплава и хемоэпитаксиального роста из жидкой фазы, содержащей твердый раствор азота в металле;

5. Двухстадийность кинетики нитридизации объясняется последовательностью структурных превращений слоистых композитов в плотную малопористую керамику, где стадия, характеризующаяся исчезновением металлической фазы, аппроксимируется экспоненциальной зависимостью от времени, а вторая, характеризующаяся образованием нитрида стехиометрического состава – линейной;

6. Установлено, что изменение электропроводности отражает процесс нитридизации металла от стадии образования твердого раствора до его полного превращения в стехиометрический нитрид с максимальным значением электропроводности;

7. Обнаружено, что образование трехмерных дефектов в виде свободного объема в процессе нитридизации металлических элементов является результатом различия парциальных коэффициентов диффузии металла и окислителя в следствие образования на их поверхности оксидных пленок, препятствующих диффузии окислителя при сохранении диффузии металла на большие расстояния;

8. На основании оценки кинетических закономерностей в системах металл-азот, расчета толщин слоев и коэффициентов диффузии определенных для каждой фазы и кривых распределения концентрации доказано, что образование керамики на основе нитридов металлов подгруппы титана контролируется соотношением парциальных коэффициентов диффузии компонентов химической реакции.

3.3. Керамика на основе нитридов металлов подгруппы ванадия.

3.3.1 Высокотемпературное азотирование ванадия.

Керамику на основе нитрида ванадия синтезировали азотированием металлических заготовок в атмосфере с контролируемым содержанием азота, аргона и других газов в соответствии с методиками [230–232]. Температуру азотирования выбирали в соответствии с фазовыми диаграммами [96; 114; 233].

В интервале 750 – 800 °С, скорость реакции ванадия с азотом минимальна. На кривой, описывающей изменение электросопротивления в процессе азотирования (рис. 3.73), видно незначительное снижение сопротивления образца с выходом на постоянное значение. Керамика, синтезированная в этом интервале температур, характеризуется нестабильным фазовым составом и низкими механическими свойствами.

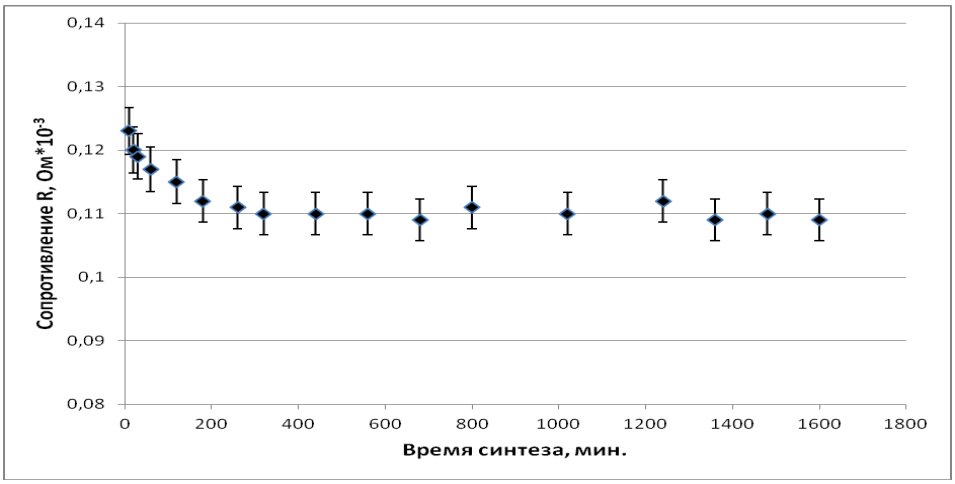


Рис. 3.73. Зависимость изменения электросопротивления от времени нитридизации ванадия, 800 ºС

В интервале температур 800-1350 °С скорость нитридизации возрастает. По данным РФА в керамике обнаружена примесь оксидной фазы в количестве 3-5% масс. Механические свойства и микротвердость компактного нитрида повышаются.

При ~1450-1550 ºС керамика приобрела характерный для нитрида ванадия цвет [93; 234]. Участок на кривой электросопротивления образца, азотируемого при 1500 °С (рис. 3.74), соответствует более высоким значениям

электросопротивления. Дифрактограмма порошковой пробы керамики соответствует нитриду ванадия стехиометрического состава VN. Микротвердость нитрида соответствует показателям VN, синтезированного в интервале температур 750º-1350ºС и значениям микротвердости нитрида ванадия, получаемого классическими методами. Оптимальная температура синтеза компактного нитрида ванадия, ~1500ºС.

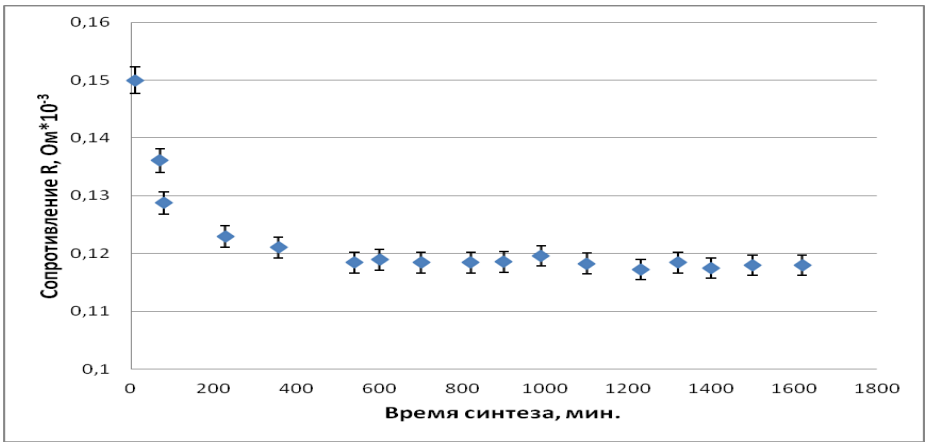
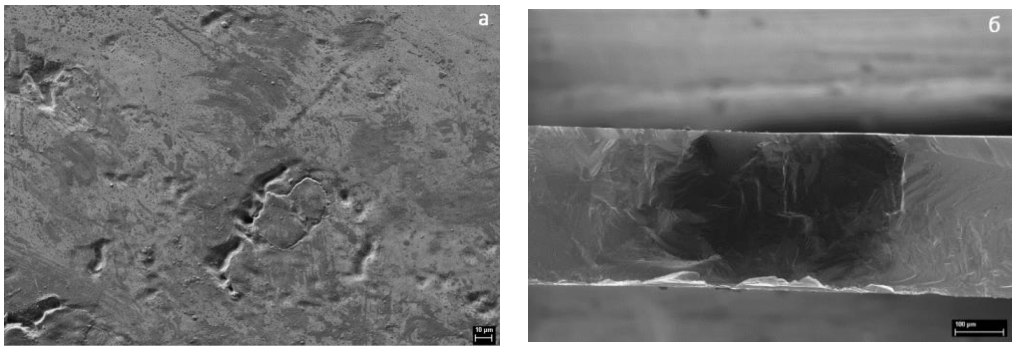


Рис. 3.74. Зависимость изменения электрического сопротивления от времени нитридизации ванадия, при температуре 1500ºС.

На рисунке 3.75 представлены РЭМ изображения боковой поверхности образца (а) и поверхности поперечного скола нитрида ванадия (б,в,г). Морфология поверхность керамики однородная и плотная, поры и пустоты не наблюдаются, границы зерен не различимы. При большем увеличении (рис. 3.75г) проявляется беспористая слоистая структура.



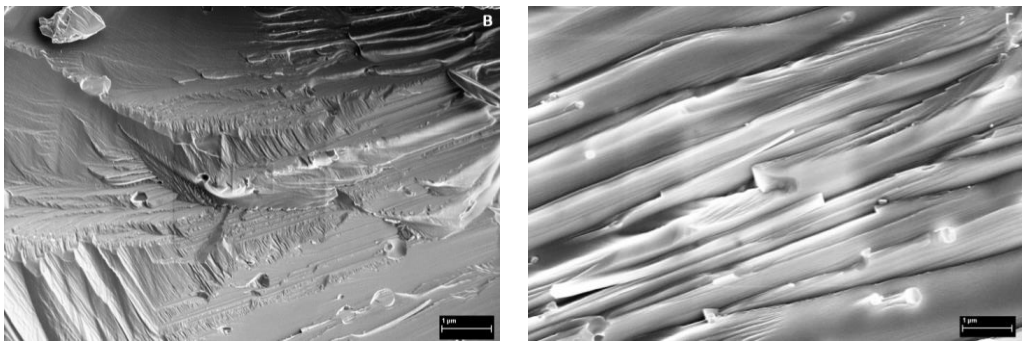


Рис. 3.75. РЭМ изображения компактного нитрида ванадия, 1500 ºС. а – боковая поверхность; б, в, г – поверхность поперечного скола.

Повышение температуры синтеза до ~ 1700ºС приводило к возникновению локальных перегревов в области градиента температур (область токовводов) и к разрушению керамики.

На рисунке 3.76 представлены РЭМ изображения поверхности нитрида ванадия, полученного нитридизацией при температуре 1700 °С. Морфология поверхности слоистая с размером зерен ~1 мкм, горизонтальным и вертикальным пересечением слоев. Крупные зерна разной ориентации сильно снижают прочностные характеристики керамики и указывают на возможное протекание процесса собирательной рекристаллизации.

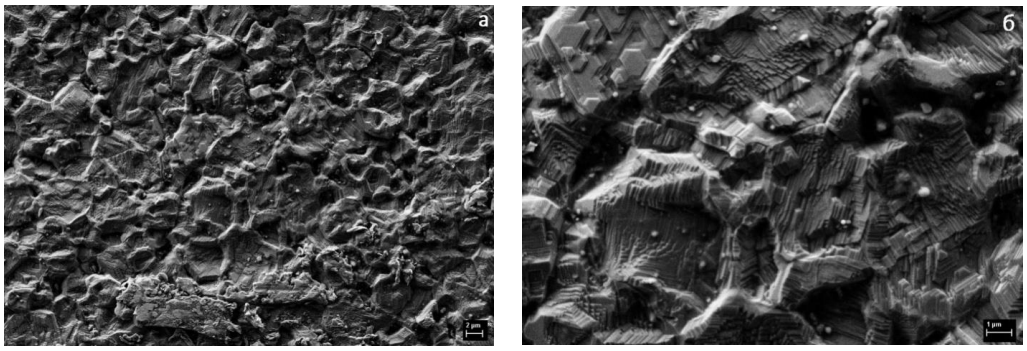


Рис. 3.76. РЭМ изображения компактного нитрида ванадия, 1700 ºС

В процессе нитридизации в течение ~ 300 мин при 800 °С и ~ 500 мин 1500 °С соответственно с увеличением доли поглощенного ванадием азота наблюдается рост электропроводности. Минимальное значение электросопротивления соответствует максимально возможному содержанию азота в ванадии. После достижения минимума, кривая зависимости электрического сопротивления от времени выходит на плато. Высокие показатели сопротивления характеризуют исходный металл в начальный

момент азотирования. При образовании нитридных фаз, проводимость керамики увеличивается.

На дифрактограммах поверхности керамики и порошковых проб (рис. 3.77), в основной фазе стехиометрического нитрида ванадия замечена разница в местоположении дифракционных максимумов, которая вызвана возникающими в процессе термообработки остаточными напряжениями. На рисунке 3.77 представлены показатели остаточных напряжений для образцов, синтезированных при температуре 1500 °C.

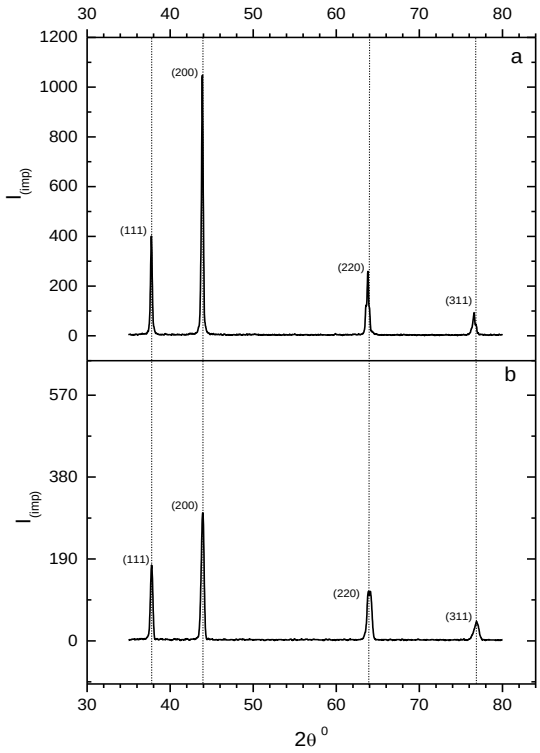


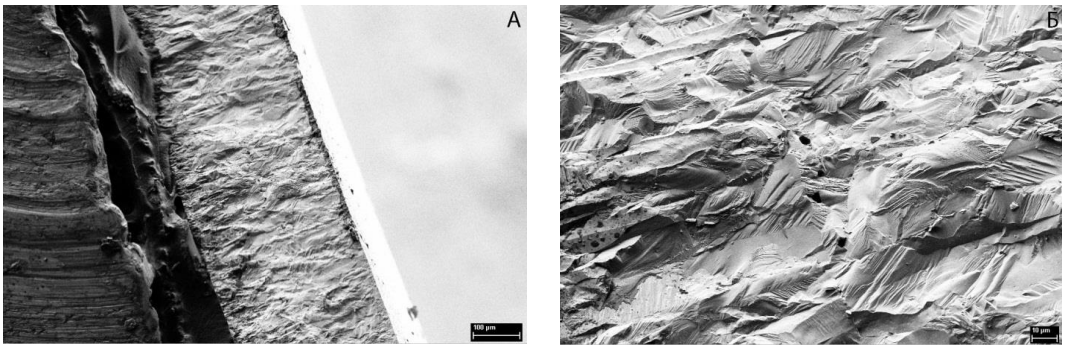
*Рис. 3.77. Дифрактограмма керамики нитрида ванадия (VN): объем (**a**), и поверхность (**b**)*

Оценку значений напряжений, возникающих в образцах компактного нитрида ванадия, проводили согласно оригинальной рентгеновской методике [235] с использованием литературных данных по значениям модуля Юнга и коэффициента Пуассона для нитрида ванадия [56], а также рассчитанных из дифрактограмм параметров кристаллической решетки. Значение напряжения для VN составило б=+3,4 ГПа, что характеризует его как растягивающее. Остаточные напряжения оказывают существенное влияние на физические свойства материалов. Алгебраически складываясь с рабочими напряжениями,

остаточные напряжения могут усиливать их или ослаблять [56], поэтому для керамических изделий на основе нитрида ванадия необходима дополнительная термическая обработка.

Определены кристаллографические параметры синтезированного нитрида ванадия [230; 231]. Рассчитанные на основании дифрактограмм порошков нитрида ванадия параметры решетки хорошо согласуются с литературными данными (a = 4,123-4,126 Å) [236].

На РЭМ-изображениях поперечных сколов керамики VN (рис. 3.78) при малых увеличениях (а,б) видно, что образующиеся кристаллиты имеют столбчатую форму и нормально (⊥) ориентированы по отношению к плоскости поверхности исходной металлической заготовки. Вблизи поверхности образца наблюдали мелкокристалитную морфологию, которая в массиве VN приобретает столбчатую форму. Такой тип кристаллизации характерен для литых материалов. В геометрическом центре образца имеется область ориентированных параллельно поверхности пор, образование которых, , связано с различием коэффициентов парциальной диффузии азота и металла на большие расстояния. При больших увеличениях (рис. 3.78 в,г) внутри кристаллитных образований присутствует незначительное количество пор, скорее всего связанное с примесями в исходном металле.



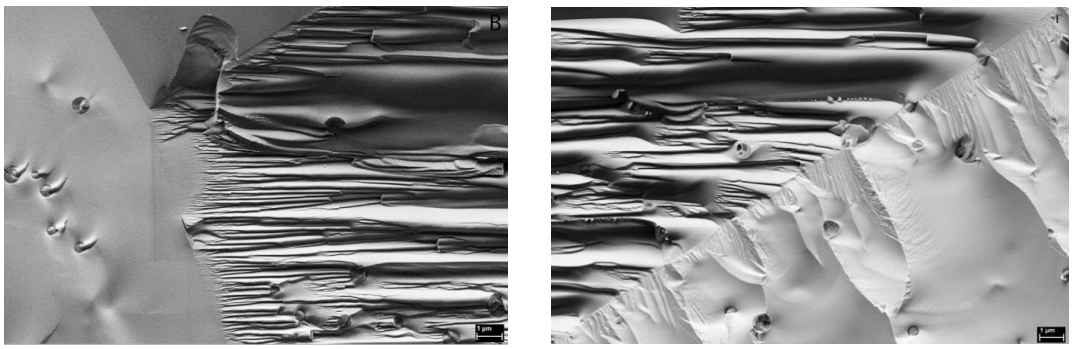


*Рис. 3.78. РЭМ-изображения поверхности поперечных сколов нитрида ванадия при увеличении 250^x(**а**), 1500^x(**б**), 10000^x(**в**) и 15000^x(**г**).*

Сравнение экспериментальных и литературных данных о значениях микротвердости и плотности керамики показало, что микротвердость нитрида ванадия, синтезированного нитридизацией металла, соответствуют справочным значениям для керамики, созданной компактированием порошков (таблица 3.5). Расхождение в значениях плотности может быть связано с наличием закрытой пористости в центральной области керамики.

Таблица 3.5. Физические характеристики нитрида ванадия.

Характеристика	Экспериментальные данные	Литература [96]
Микротвердость HV	1222±143 (нагрузка – 200 г, нагружение 15 с) 1470±170 (нагрузка – 100г, нагружение 15с)	1520±115 нагрузка 50гр)
Гидростатическая плотность	ρ=5,968гр/см^3	ρ=6,040гр/см^3

3.3.2 Высокотемпературное азотирование ниобия.

Синтез керамики на основе нитрида ниобия проводили в соответствии с методикой [231; 232; 237] нагревом металлических заготовок в интервале температур 700-2000^{o}C.

Нитридизация ниобия при температуре 700 °C в течение 240 мин в соответствии с фазовой диаграммой протекает с образованием α – твердого раствора с сохранением ОЦК решетки при малом изменении ее параметра по сравнению с параметром решетки исходного образца. Электрическое

сопротивление (рис. 3.79) с ростом содержания азота в твердом растворе увеличивается до достижения предельной для данной температуры концентрации.

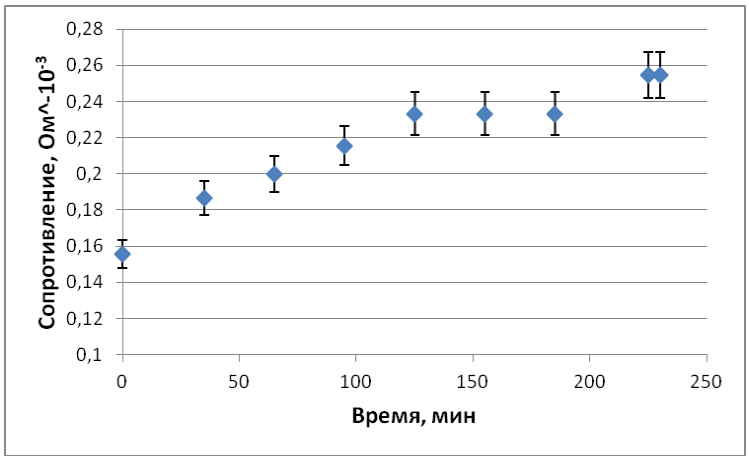


Рис. 3.79. Зависимость изменения электросопротивления от времени нитридизации ниобия при 700°С.

Нитридизация в интервале температур от 1300-1900°С свыше 20 мин приводит к незначительному увеличению диаметра на 2–4% вследствие образования на поверхности слоев нитридов ниобия разного состава при сохранении исходной геометрии и рельефа поверхности (следы протяжки от фильеры). Изменение электросопротивления при 1300°С, 180 мин (рис. 3.80) отвечает образованию β – Nb_2N из фазы твердого раствора. В течение 20 мин термообработки образуется твердый раствор азота в ниобии, характеризующийся низкой электропроводностью.

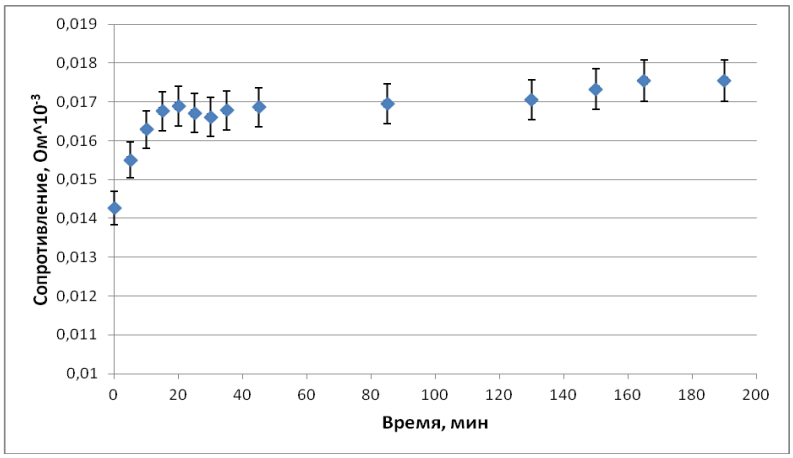


Рис. 3.80. Зависимость изменения электросопротивления ниобиевой заготовки от времени нитридизации при 1300°С.

При температуре 1600°С в течение 180 мин. полная нитридизация образца не происходит. На рисунке 3.81 представлены РЭМ изображения поперечного скола ниобия, азотированного в течение 60 мин - (а) и 120 мин - (б). В течение 60 мин. образуется нитрид толщиной ~50 мкм, в течение 180 мин ~ 150 мкм. Доля нитрида в объеме образца составляла 23% за 60 мин и 60% за 180 мин.

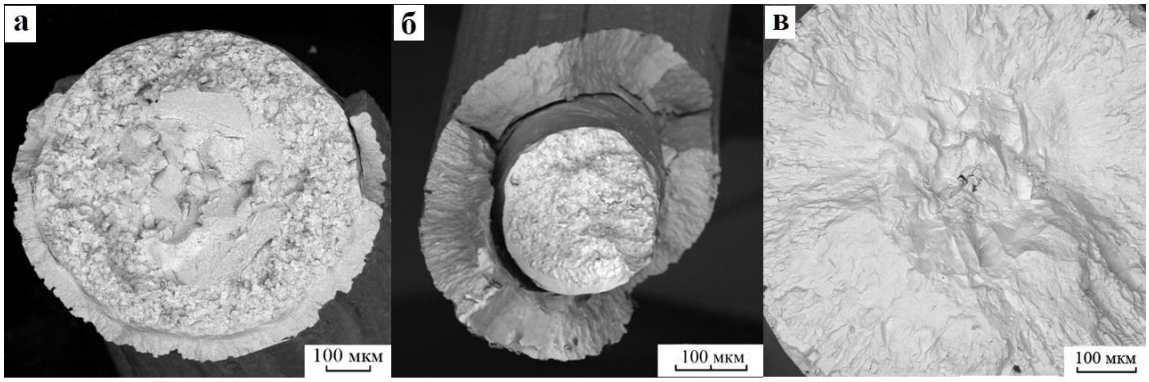


Рис. 3.81. РЭМ-изображение поверхности поперечного скола нитрида ниобия: а — 1600°С, 60 мин; б — 1600°С, 120 мин; в — 1800°С, 120 мин.

При температуре 1800°С, 120 мин., состав керамики представлен нитридами Nb_4N_3 и Nb_2N, равномерно распределенными в объеме образца, граница раздела нитрид/металл (рис. 3.81в) неразличима.

Образование компактного нитрида ниобия протекает через стадию формирования гетероструктур. Морфология поверхности переречных сколов представлена двухслойной структурой. На поверхности образуется слой, состоящий из смеси фаз Nb_4N_3 и Nb_2N. В центре определен твердый раствор азота в ниобии с включениями фазы Nb_2N [237]. На основании дифрактограмм внешнего (нитридного) слоя (Nb_2N, Nb_4N_3) и центральной области (тв. раствор азота в ниобии) определены параметры кристаллической решетки и содержание фаз (% масс. и % об.) в композите [231; 237].

С ростом температуры и времени синтеза толщина слоя твердого раствора уменьшается, а соотношение нитридных фаз Nb_4N_3 *и* Nb_2N смещается в сторону увеличения более термодинамически устойчивого Nb_4N_3, что подтверждается рентгеновской дифрактометрией поверхности и объема [231; 237]. Изменение соотношения нитридных фаз Nb-N во времени при постоянной температуре

синтеза представлено на рисунке 3.82.

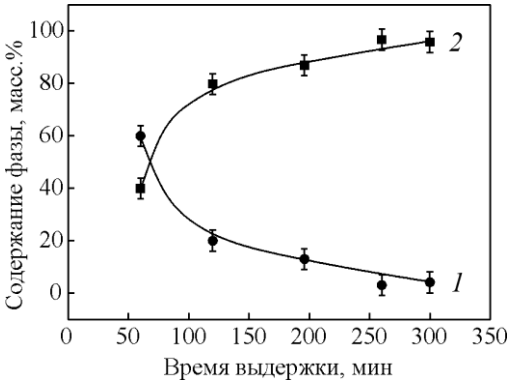


Рис. 3.82. Изменение фазового состава керамики нитрида ниобия Nb2N (1) и Nb4N3 (2) в процессе синтеза.

На основании рентгенограмм определены области когерентного рассеивания керамики и содержащихся в ней фаз (таблица 3.5), рассчитаны параметры элементарной ячейки этих фаз и фазовый состав керамики композите [231; 237].

Таблица 3.5. Области когерентного рассеивания образцов

Образец	Фаза	Размер ОКР [Е]
а	Nb_2N	350
	Nb_4N_3	352
б	Nb_2N	496
	Nb_4N_3	330
в	Nb_2N	327
	Nb_4N_3	337
г	Nb_2N	436
	Nb_4N_3	387

Создание керамики нитридизацией металлического ниобия в атмосфере газообразного азота идет через образование слоистых структур. На первом этапе образуются композитные гетероструктуры типа $Nb_{1-x}N_x$ – (твердый раствор азота в металле) - $Nb_{1-x}N_x$. Формирование керамики происходит через последовательное образование нитридов ниобия с разным содержанием азота: Nb→твердый раствор $Nb_{1-x}N_x$→Nb_2N→Nb_4N_3 до достижения концентрации азота ~ 40% [96]. Протекающие фазовые превращения подтверждаются изменением электрической проводимости материала до полного прекращения

изменения после окончания химической реакции. Так, для образцов, нитридизированных при температуре 1800°С в течение 300 мин, имеющих стабильные показатели тока и напряжения в течение 20 мин, по результатам РФА регистрируется только фаза Nb_4N_3. При повышении температур до *2300°С* приводит к сублимации с поверхности образца керамики черного нитрида ниобия NbN, образование которого подтверждается дифрактометрическии анализом порошковых проб (NbN, гцк $a_{рас.}$=4,379 Å, $a_{спр.}$.=4,375 Å, ОКР=86 Å) [231; 237].

Механические свойства нитридов ниобия (микротвердость), синтезированных за короткий промежуток времени (10–20 мин), согласуются с литературными данными, согласно которым процесс нитридизации протекает нестабильно и плохо воспроизводим [238].

Для уточнения динамики изменения соотношения элементов, рентгенофлюорисцентным анализом (таблица 3.6) определили состав нитридной керамики в зависимости от времени азотирования.

Таблица 3.6. Содержание азота и ниобия в керамике в зависимости от времени синтеза.

№ образца/время выдержки	N, масс%	Nb, масс%
1/60мин	7,52	92,48
	6,83	93,17
	3,09	96,91
2/120мин	10,65	89,35
	6,90	93,10
	5,53	94,47
3/180мин	11,97	88,03
	9,75	90,25
	6,65	93,35
4/300мин	11,60	88,40
	12,20	87,80
	11,43	88,57

Для ниобия установлена возможность образовывать свободный внутренний объем, соответствующий геометрии исходной заготовки. Образование внутренних полостей связано с преобладанием диффузии ниобия на большие расстояния над диффузией азота. Изменение соотношения коэффициентов парциальной диффузии инициировали образованием на поверхности керамики труднопроницаемых для азота тонких оксидных слоев. Этот способ может в перспективе применяться для получения керамических трубок различной геометрии.

3.3.3 Высокотемпературное азотирование тантала

Синтез керамики на основе нитридов тантала, прямой нитридизацией металлических заготовок проходит в температурном интервале от 700 до 2000°С [231; 232].

При нагревании образца со скоростью до 100 °С/мин происходит его разрушение, сопровождающееся отщеплением частиц образовавшегося нитрида. При температуре 1300 – 1500°С на поверхности металла образуется слой не проводящего электрический ток Ta_3N_5. Увеличением скорости нагрева образцов до максимально возможной удалось сохранить геометрию исходной металлической заготовки и синтезировать компактный нитрид тантала. Однако, в близкой к тоководам области из-за существующего в данной зоне температурного градиента и резкого различия в физико-химических и электрических свойствах присутствующих фаз, происходило расслаивание образцов, уменьшению удельного сечения образца и локальному перегреву с потерей электрического контакта.

В связи с тем, что соединения тантала с азотом имеют различные физико-химические свойства, а их электрическая проводимость существует в интервале от металлической (в γ-Ta_2N, ε-TaN , δ-TaN, Ta_5N_6), до полностью изолирующей (в Ta_3N_5), образцы получаемого материала либо полностью расслаивались в процессе реакции, либо, увеличиваясь в объеме в ~3-7 раз, теряли исходную геометрию и прочность. На основании дифрактограмм

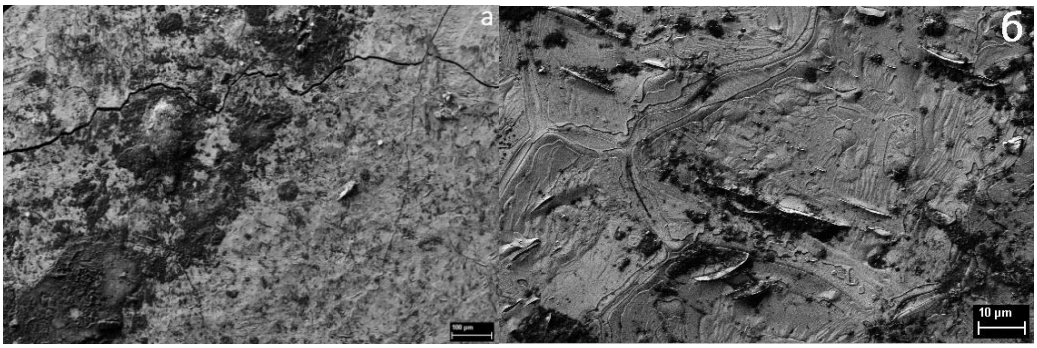
образцов [231], состоящих из смеси нитридов тантала, созданных быстрым нагревом металлических заготовок установлено:

- керамика, созданная при 1500 °С, состоит из Ta_2N~50% об. гексогональный, ~46% об. TaN гексогональный, TaN~2% об. кубический, а так же ~2% об. триклинного низкосиметричного оксида Ta_2O_5. Нитрид Ta_2N находится в области гомогенности гексогональной фазы $\gamma(TaN_{0,40\text{-}0,5})$ и является основной фазой, нитрид TaN имеет гексагональную структуру типа CoSn, кубический β-TaN (TaN0.05)имеет сверхструктуру в решетке α-TaN;

- керамика, созданная при 1700 °С содержит гексагональные модификации TaN ~ 74% масс., кубический TaN ~ 17% масс., фаза Ta_2N ~8% масс., следы оксидов TaO_2 ~ 1% и Ta_2O_5~ $1_{масс.}$%.

- керамика, созданная при 1900 °С, представлена гексагональным TaN ~$91_{масс.}$% и Ta_2N ~ $9_{масс.}$%.

На рисунке 3.83 представлены РЭМ-изображения поверхности компактных нитридов тантала. На поверхности определяются две морфологически контрастные фазы. Основная фаза - тугоплавкий нитрид, удерживающий в объеме образца расплавленный тантал. С появлением расплава внутри нитридной оболочки образование нитрида происходит как в жидкой фазе, так и на внутренней поверхности внешнего слоя нитрида, что приводит к росту толщины последнего. Видна неоднородность структуры, возникшая из-за локального перегрева образца (рис. 3.83в).



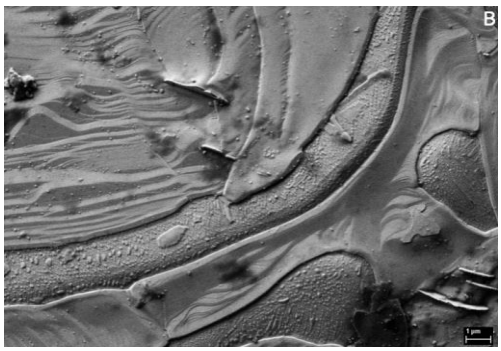


Рис. 3.83. РЭМ-изображения морфологии поверхности поперечных сколов керамики на основе нитридов тантала.

На рисунке 3.84 представлены РЭМ-изображения поверхности поперечного скола нитрида тантала. В объеме образца присутствуют полости, образовавшиеся из-за различия скоростей парциальной диффузии компонентов реакции, что ухудшает механические свойства керамики.

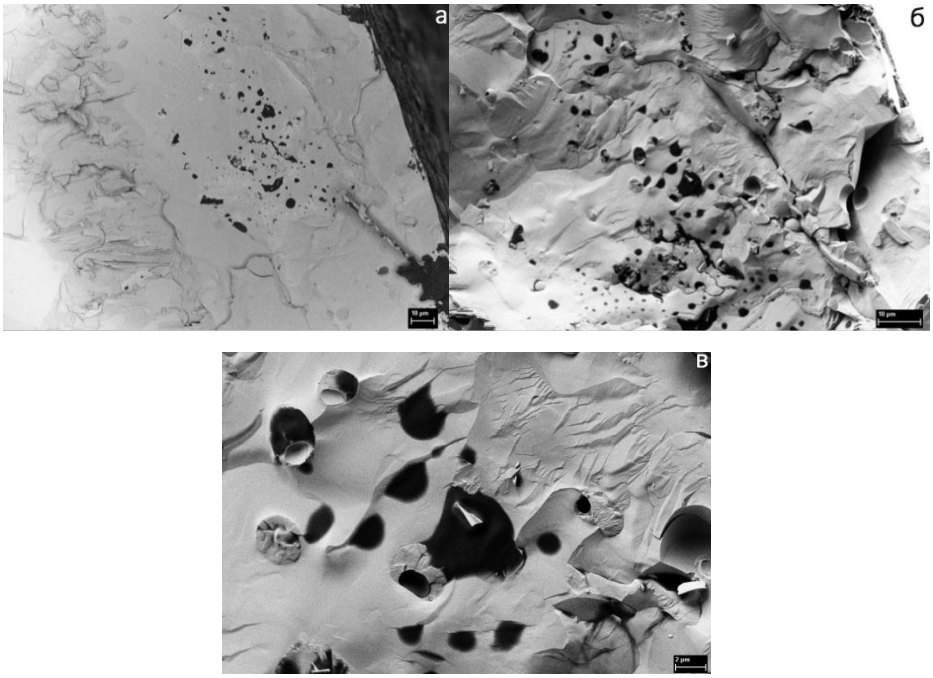


Рис. 3.84. РЭМ-изображения поверхности поперечного скола нитрида тантала.

3.3.4 Исследование сверхпроводящих свойств керамики на основе нитридов металлов подгруппы ванадия

Установлена зависимость электросопротивления компактного нитрида ванадия (1440 мин, 1500ºС) от температуры (рис. 3.85). При температуре 300 К удельное сопротивление керамики $\rho_v = 18 \cdot 10^{-5}$ *Ом·м* при температуре

жидкого гелия $\rho_v=14*10^{-5}$ *Ом*м*. По литературным данным [56], такие характеристики имеют вещества, занимающие промежуточное положение между полупроводниками и ионными проводниками. Перехода в сверхпроводящее состояние в исследуемом диапазоне температур не установлено. Состав керамики нитрида ванадия для которого исследовали электропроводящие свойства определяли методом РФА [230; 231].

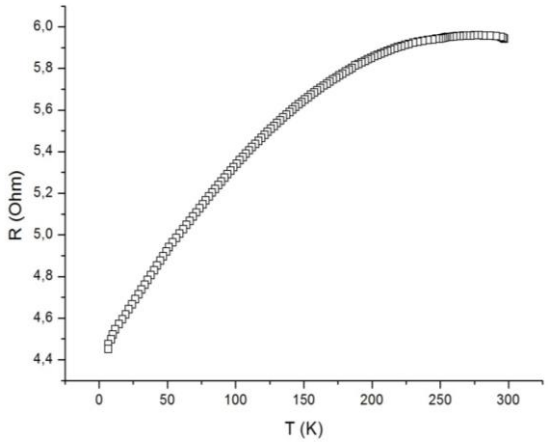


Рис. 3.85. Зависимость электрического сопротивления нитрида ванадия (T= 1500 °C, 1440 мин) от температуры.

На кривой зависимости электросопротивления от температуры (рис. 3.86) нитрида ванадия (T = 1500°C, 180 мин.) присутствует минимум. При температуре 300 K удельное сопротивление $\rho_v=16*10^{-5}$ Ом*м. При температуре жидкого гелия $\rho_v=14*10^{-5}$ Ом*м., что указывает на его промежуточное положение между полупроводниками и ионными проводниками. Керамика VN (T=1500^{o}C, время 180 мин), в соответствии с дифрактограммой [231] содержит примесь оксида вандия VO.

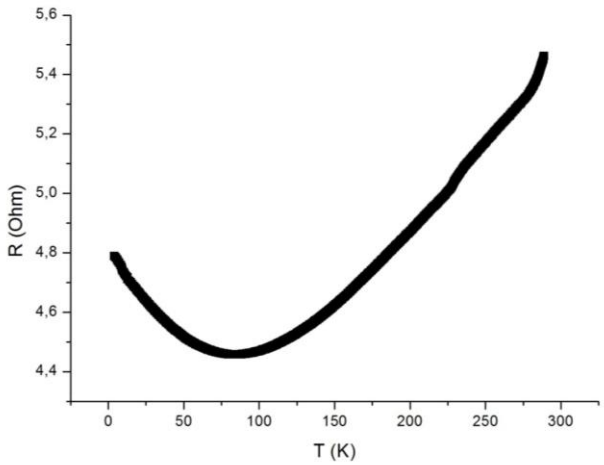


Рис. 3.86. Зависимость электросопротивления нитрида ванадия (T= 1500 °C, 180 мин) от температуры.

Электрические свойства нитрида ниобия NbN_x исследовали на керамике, синтезированной при температуре T=1500ºC в течение 1440 мин (рис. 3.87) и 180 мин (рис. 3.88). Изменение сопротивления в области температур 75-125°К определяется свойствами фазы Nb_4N_3, в области *180-225°К* - фазы Nb_2N. Кривые *T/R* имеют плавное снижение сопротивление на всем участке, наличие отклонений вероятно связано с многофазной структурой образцов. По результатам измерений, при комнатной температуре 300°К исследуемые образцы обладают удельным сопротивлением $\rho_v=35*10^{-5}$ Ом*м и $\rho_v=30*10^{-5}$ Ом*м соответственно. В области гелиевых температур удельное сопротивление образцов соответствует $\rho_v=25*10^{-5}$ Ом*м [231; 237]. По показателям проводимости полученные соединения, так же как соединения ванадия, занимают промежуточное соединение между полупроводниками и ионными проводниками [239].

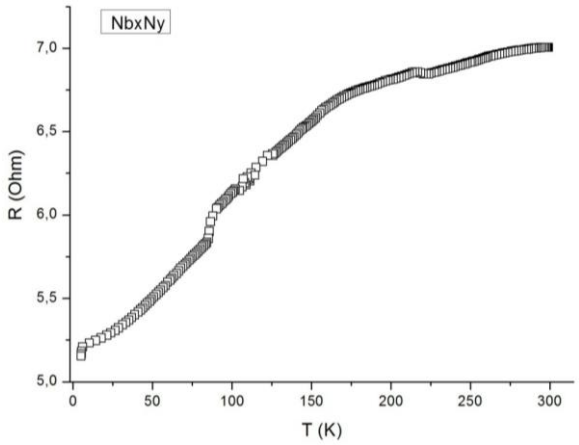


Рис. 3.87. Зависимость электросопротивления нитрида ниобия (T= 1500 °C, 1440 мин) от температуры.

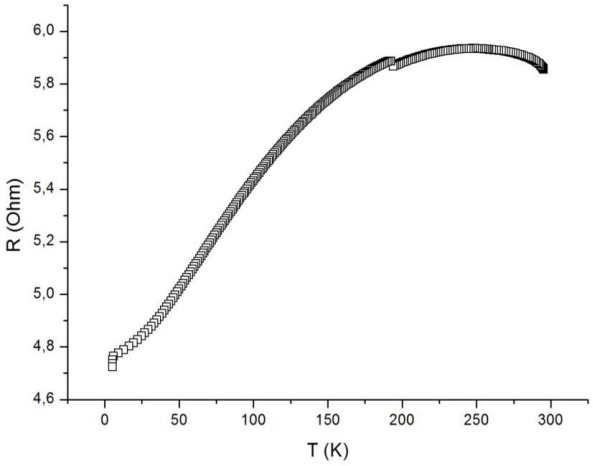


Рис. 3.88. Зависимость электросопротивления нитрида ниобия (T= 1500 °C, 180 мин) от температуры.

Электрические свойства компактного нитрида тантала *TaN* исследовали на образце, синтезированном при температуре T=1700 ºC в течение 20 мин (рис. 3.89). По данным РФА кроме основной фазы TaN, в образце содержатся фазы Ta_2N и Ta_2O_5 [231].

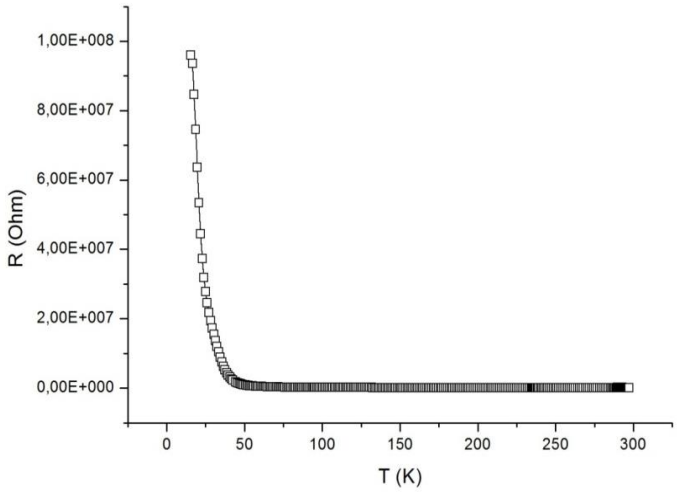


Рис. 3.89. Зависимость электросопротивления нитрида тантала (1700°С, 20 мин) от температуры.

В интервале 300 – 50 К керамика характеризуется низкими значениями электросопротивления. Ниже 50 К наблюдается резкое возрастание сопротивления, что может быть связано с наличием полупроводниковых свойств нитрида тантала. Электропроводность нитрида тантала до 25 % масс. N носит преимущественно дырочный характер, а при более высоких содержаниях азота –электронный, о чем, в частности, свидетельствует отрицательный знак термоЭДС. Синтезированный образец нитрида тантала занимает промежуточное положение между металлическими и полупроводниковыми соединениями, ближе к полупроводникам чем к металлам. Синтезированный нитрид тантала TaN не обладает сверхпроводимостью до температур 1,2 К, в то время как Ta_2N обладает переходом в сверхпроводящее состояние при температуре 9,5 К [240].

3.3.5 Исследование механических свойств керамики на основе нитридов металлов подгруппы ванадия.

Значения твердости (Н) и модуля Юнга (Е) для керамики на основе нитридов металлов подгруппы ванадия определяли измерением нанотвердости [231].

Характеристики нитрида ванадия (1500°С, 1440 мин.) приведены в таблице 3.7. По результатам индентирования поверхности построена диаграмма зависимости средних величин F-h (рис. 3.90).

Таблица 3.7. Механические свойства компактного нитрида ванадия.

	Нанотвердость, H (ГПа)	Модуль Юнга, E (ГПа)
Средняя	20	216
Минимальная	16,8	203
Максимальная	22,5	231

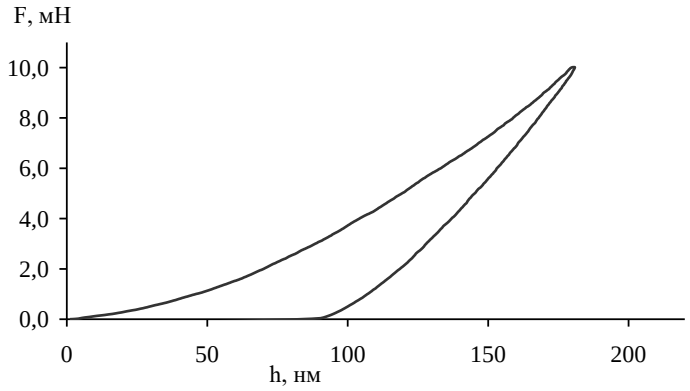


Рис. 3.90. Диаграмма зависимости средних величин F-h, индентирование поверхности VN.

Результаты определения нанотвердости и модуля Юнга компактного нитрида ниобия (1750°С, 70 мин), представлены в таблице 3.8.

По результатам индентирования поверхности нитридизированного ниобия построена диаграмма зависимости средних величин F-h (рис. 3.91).

Таблица 3.8. Механические свойства керамики нитрида ниобия.

	Нанотвердость, H (ГПа)	Модуль Юнга, E (ГПа)
Средняя	22,7	208,6
Минимальная	12,7	132
Максимальная	34,4	302

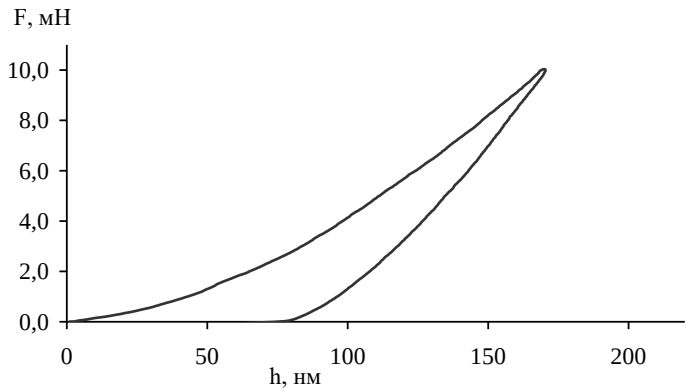


Рис. 3.91. Диаграмма зависимости средних величин F-h, индентирование поверхности нитрида ниобия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Создание нитридной керамики полной нитридизацией ванадия, ниобия и тантала в атмосфере азота происходит через стадию образования слоистых структур. На первом этапе образуются композитные гетероструктуры состава Me_xN_y – (твердый раствор азота в металле) – Me_xN_y (Me = V, Nb, Ta). Внешний слой композита состоит из стехиометрических нитридов, для внутренней области характерен градиент элементного состава с уменьшением концентрации азота к центру образца. Изменение состава фаз подтверждается данными об изменении твердости по поперечному сечению керамики. Создание керамики возможно ниже и выше температуры перитектической реакции, где внешний слой тугоплавкого стехиометрического нитрида, удерживает расплавленный твердый раствор азота в металле.

Для ниобия существует ряд стехиометрических нитридов, образующихся в процессе высокотемпературного насыщения металла азотом. При нагревании керамики выше 2100°С образуется нитрид ниобия состава NbN, который при повышении температуры сублимируется.

Нитриды тантала характеризуются разными свойствами. Медленный нагрев танталового проката до ~ 100°/мин приводит к образованию нитридов с различным стехиометрическим составом и разными электропроводящими свойствами, что приводит к разрушению материала. Мгновенным нагревом ~

800°/мин до температуры эксперимента синтезированы компактные нитриды, состоящие из смеси различных нитридных фаз.

Установлено, что для металлов подгруппы ванадия характерно образование свободного объема, повторяющего геометрию исходной заготовки. Свободный объем в компактных нитридах образуется при появлении на поверхности металлокерамического композита тонкого оксидного слоя, препятствующего парциальной диффузии азота. Формирование керамики при этом контролируется диффузией металла на большие расстояния.

В результате прямой высокотемпературной нитридизации металлов подгруппы ванадия образуется нитридная структура, сохраняющая конфигурацию исходной металлической заготовки.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

1. Прямым азотированием металлических заготовок из ванадия, ниобия и тантала создана керамика на основе высших термодинамически устойчивых нитридов, сохраняющая исходную конфигурацию металлической заготовки;

2. Создание керамики происходит в результате полистадийного процесса азотирования, включающего стадии образования твердых растворов, металлокерамических композитных структур и керамики. Формирование керамики происходит в процессе трансформации стехиометрических нитридов в наиболее термодинамически устойчивое химическое соединение;

3. Установлено, что процесс создания нитридной керамики на основе металлов подгруппы ванадия возможно проводить при температуре ниже и выше температуры перитектики с образованием жидкой фазы, удерживаемой в объеме образца тугоплавким химическим соединением;

4. Установлено, что изменение электропроводности отражает процесс нитридизации металла от стадии образования твердого раствора до его полного превращения в стехиометрический нитрид;

5. Обнаружено, что образование трехмерных дефектов в виде свободного объема в процессе нитридизации металлических элементов является

результатом различия парциальных коэффициентов диффузии металла и окислителя при образовании на поверхности оксидных пленок, препятствующих диффузии азота и сохранении диффузии металла на большие расстояния.

4. КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ

4.1 Устойчивость керамики в восстановительной, окислительной средах и к химической коррозии.

Химическое старение керамики на основе оксидов железа, меди, титана, никеля и алюминия, нитридов подгруппы титана исследовали в концентрированных и разбавленных кислотах, растворах щелочей, расплавах солей: гидрофторида аммония и нитрата натрия, в атмосфере хлороводорода, сероводорода и аммиака при нагревании.

Керамика, созданная прямым оксидированием или нитридизацией металлов, характеризуется низкой пористостью и высокой плотностью. Компактные оксиды железа, титана, никеля, меди и алюминия, синтезированные при 1100°С это инертные соединения, плохо растворяющиеся в кислотах, щелочах или расплавах солей. Керамика на основе гематита и рутила выдерживала длительное воздействие горячих концентрированных серной, азотной кислот, концентрированной и разбавленной соляной кислоты. В 5 и 10% растворе серной кислоты фрагменты изделия из гематита за 45 суток потеряли 0,05% массы, т.е. скорость их коррозии составила порядка 0.2 мг/см^2 в год. Это позволяет считать полученный гематит не коррозионным материалом. При испытаниях гематитового фильтра, волокна проверяли на устойчивость к воздействию серы, щелочных металлов и водяного пара. Для этого волокна гематита покрывали слоем Na_2SO_4, осажденным из раствора, а затем воздействовали влажным воздухом при 850°С в течение 1000 часов. Испытания показали высокую устойчивость материала к сере и солям щелочных металлов.

Воздействие газообразных HCl, H_2S и NH_3 при избыточном давлении и температуре 150 °С в течение 72 часов не привело к изменению массы

образцов, изменению механических свойств и появлению следов травления поверхности. Для композитных нитридов наблюдали изменение цвета поверхности. Для керамики стехиометрического состава отмечали снижение интенсивности окраски. Механические свойства керамики после воздействия агрессивного газа определяли микроиндентированием. В таблице __ приведены значения микротвердости керамики после 72 часов обработки.

Концентрированные плавиковая, соляная, азотная кислоты, их 1М растворы, 15М и 1М растворы NaOH при комнатной и повышенной температуре и при нагревании в ультразвуке не реагируют со стехиометрическими и нестехиометрическими нитридами с высоким содержанием азота. С уменьшением содержания азота в нестехиометрическом нитриде, устойчивость керамики к воздействию кислот снижается. Твердые растворы азота в металлах взаимодействуют с кислотами так же, как образующие их металлы.

Расплавы гидрофторида аммония при температуре 130-150^{o}C и нитрата натрия при 330-350^{o}C так же взаимодействуют с металлокерамическими образцами. в то время, как керамика на основе стехиометрического нитрида и нестехиометрических нитридов с высоким содержанием азота устойчивы к воздействию расплава NH_4HF_2. В расплаве нитрата натрия при 330-350^{o}C, скорость травления значительно ниже.

Таблица 4.1. Микротвердость нитридов циркония и титана после химического травления.

ZrN				TiN			
Темп. нитрид., Т,°С	Время нитрид.,t, мин.	Кол-во фаз	Микротв-ть, $H_μ$, МПа	Темп. нитрид., Т,°С	Время нитрид.,t, мин.	Кол-во фаз	Микротв-ть, $H_μ$, МПа
1500	11	3*	2485±156	1500	11	3	1586±54
	180	1**	2360±142		100	1	2462±118
1800	11	3	2420±201	1700	11	3	1982±121
	120	1	2943±134		60	1	2556±104
2400	6	3	1874±122	2000	6	3	2073±85
	60	1	2784±130		60	1	2024±80

* TiN, TiN_{1-x}, Ti тв.р-р., ** TiN

Микротвердость стехиометрических нитридов титана и циркония до и после химического воздействия не изменилась.

Одним из наиболее важных показателей коррозионной стойкости керамических/металлокерамических оксидных материалов и изготовленных из них конструкционных элементов является их устойчивость в горячей восстановительной атмосфере при работе в среде горячих дымовых газов. Главными критериями выбраны термическая стойкость, устойчивость к термоудару, устойчивость в агрессивных и в окислительно-восстановительных средах при высоких температурах и отсутствие фазовых переходов в интервале рабочих температур. Коррозионную стойкость керамических конструкционных элементов и сотовых структур исследовали на сотовых блоках из гематита (Fe_2O_3), рутила (TiO_2) и бунзенита (NiO); металлокерамические изготавливали из металлического никеля и бунзенита (Ni/NiO) (рис. 4.1).

Термоциклирование в окислительной атмосфере со скоростью 30 °С/мин до температуры 1000 °С с последующим охлаждением в потоке воздуха проводили до появления дефектов: трещин, сколов или потери массы.

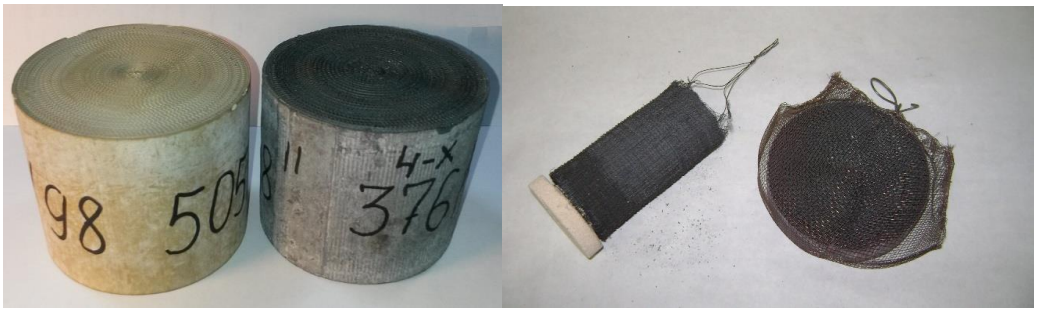


Рис. 4.1. Керамические образцы для окислительного/восстановительного термоциклирования.

В окислительной атмосфере печи тонкостенные сотовые керамические и металлокерамические блоки из гематита, рутила, бунзенита и Ni/NiO выдерживали до сотни циклов вне зависимости от использованной формы блока (цилиндры диаметром 40-90 *мм*, параллелепипеды 90x180 и 120x340 *мм*, пластины 90x90x9 *мм*) с количеством 340 и 950 отверстий на квадратный дюйм.

Рис. 4.2. Фрагменты керамических блоков после восстановительного термоциклирования.

Устойчивость керамических изделий (рис. 4.2) в восстановительной атмосфере проверяли термоциклированием в атмосфере, содержащей CO, CH_x, свободный углерод в виде аэрозолей с подачей воды в количестве 10 мл/мин.

Восстановительное термоциклирование керамики на основе гематита (Fe_2O_3) приводит к изменению ее фазового состава (рис. 4.3). Появление магнетита (Fe_3O_4) сопровождается изменением объема и приводит к растрескиванию. Таким образом, керамика на основе гематита устойчива только в окислительной среде.

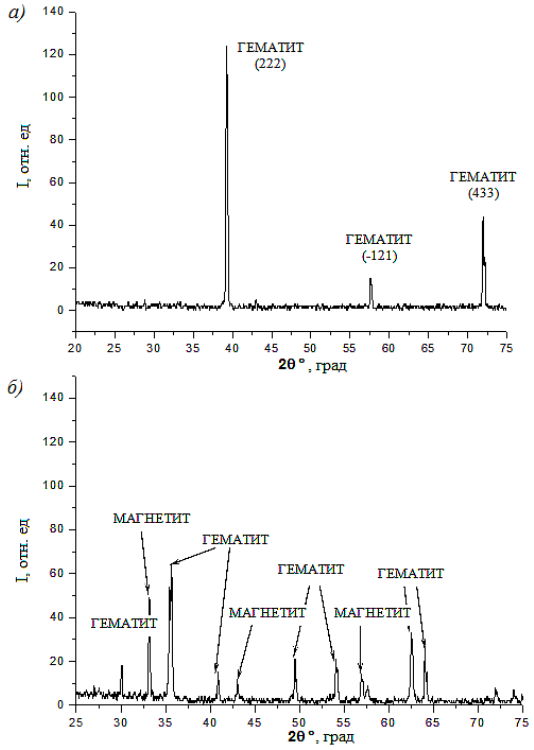


Рис. 4.3. Дифрактограммы керамики на основе гематита до (а) и после (б) восстановительного термоциклирования.

Восстановительное термоциклирование керамики на основе рутила (TiO_2) (рис. 4.4) не приводит к изменению фазового состава.

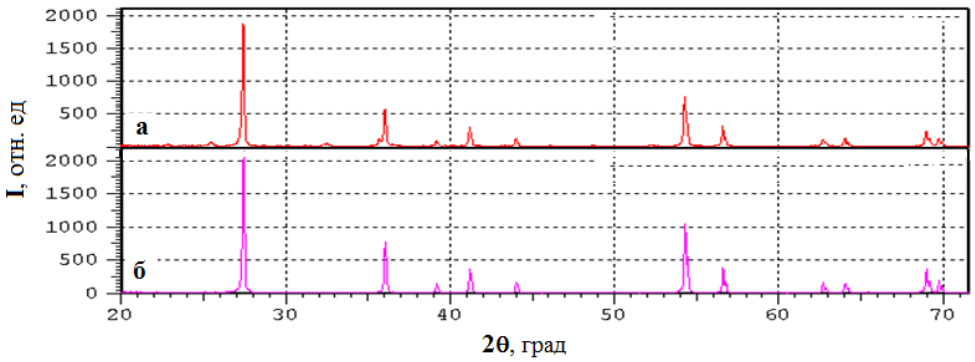


Рис. 4.4. Дифрактограммы рутильной керамики до (а) и после (б) восстановительного термоциклирования.

Единственной фазой до и после восстановительного термоциклирования керамики на основе бунзенита является оксид никеля (II) (рис. 4.5).

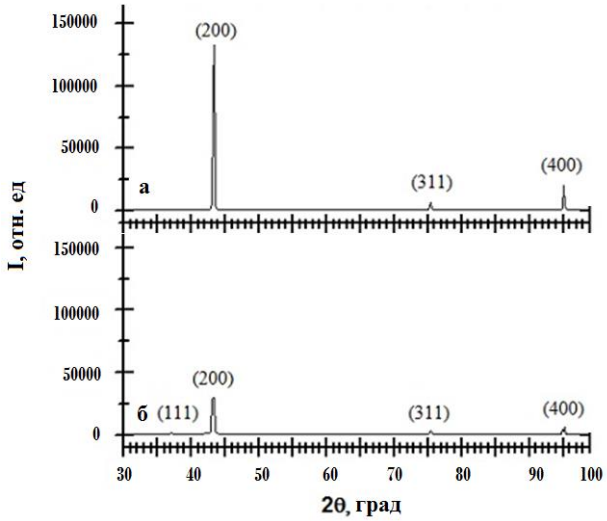


Рис. 4.5. Дифрактограммы бунзенитной металлокерамики до (а) и после (б) восстановительного термоциклирования.

Термоциклирование в восстановительной атмосфере приводит к полному или частичному разрушению керамических изделий из гематита и бунзенита. Разрушение гематитной керамики происходит с образованием фазы магнетита, разрушение изделий из бунзенита происходит после третьего цикла за счет гидродинамического воздействия и напряжений, возникающих в керамике за счет цикла «нагрев/охлаждение». Керамика на основе рутила устойчива в восстановительной атмосфере. Металлокерамический композит (Ni/NiO), состоящий из плотного слоя компактного оксида на поверхности металла, устойчив к восстановительному термоциклированию. Слой оксида

никеля (II) защищает металл от дальнейшего окисления, а металлическая никелевая основа придает высокие прочностные характеристики изделия и устойчивость к термоудару.

Устойчивость к окислению керамических и композитных структур к окислению исследовали их нагреванием на воздухе. рентгеновские дифрактограммы которых представлены на рисунках 4.6 и 4.7. На рисунке 4.6 представлен спектр композита, состоящего из нитрида циркония (куб. решетка типа NaCl, пр. группа Fm-3m) и твердого раствора азота на основе α-Zr (ГПУ, пр. группа P63/mmc).

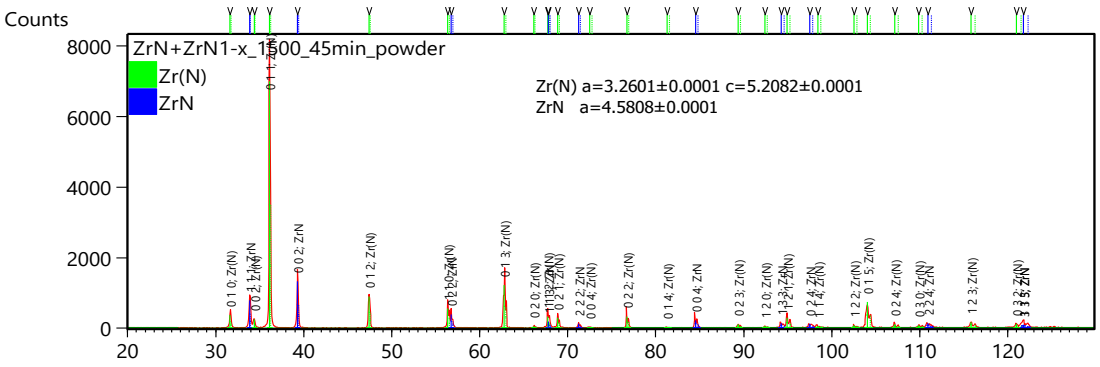


Рис. 4.6. Рентгеновская дифрактограмма порошковой пробы композитной гетероструктуры ZrN/ZrN$_{1-x}$/α-Zr$_{тв.р-р.}$, 1500 °C, 45 минут.

На рисунке 4.7 представлен спектр однофазной керамики, состоящей из нитрида циркония (куб. решетка типа NaCl, пр. группа Fm-3m, a=4.5673±0.0001 Å). Образцы стехиометрического состава синтезированы при 1500 °C, 180 минут; 1800 °C, 120 минут; 2400 °C в течение 60 минут.

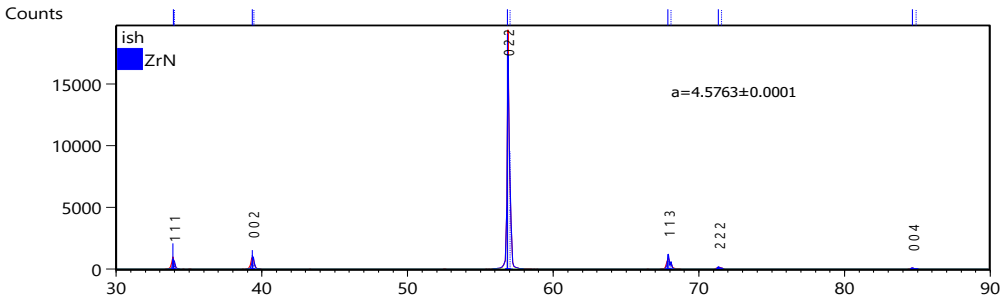


Рис. 4.7. Рентгеновская дифрактограмма порошковой пробы керамического ZrN, 2400 °C, 60 минут.

Анализ данных полученных с дифрактограмм керамических и композитных образцов различного состава указывает на отсутствие

изменений фазового состава при нагреве на воздухе до температуры 500 °C (рис. 4.8). Рефлексы, отвечающие оксидным (ZrO_2 (мк) и Zr_2O (куб.) фазам, появляются на дифрактограмме при температуре выше 600 °C (рис. 4.8-4.9). Для стехиометрического нитрида массовое соотношение нитридной и оксидных фаз $ZrN:ZrO_2:Zr_2O$ составляет 83:14:3 (масс.%).

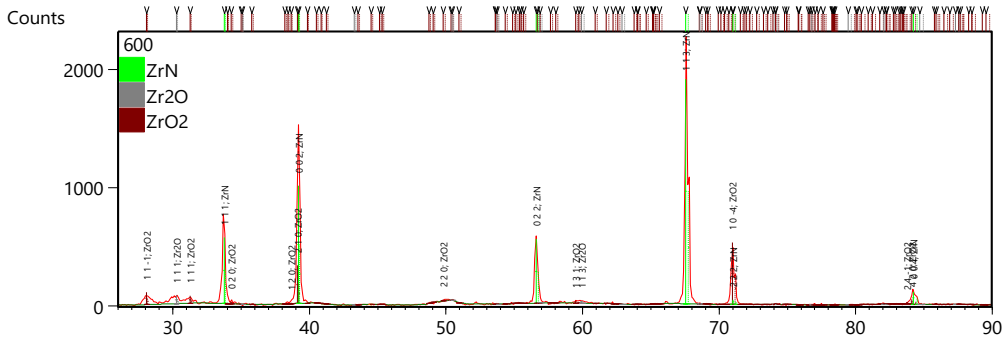


Рис. 4.8. Рентгеновская дифрактограмма керамики стехиометрического состава при T=600 °C в атмосфере воздуха.

При нагреве металлокерамических образцов выше 600 °C (рис. 4.9) появляются слабовыраженные уширенные рефлексы в районе 30, 50.5, 59,5 углов 2θ, что отвечает наиболее интенсивным рефлексам фазы ZrO_2.

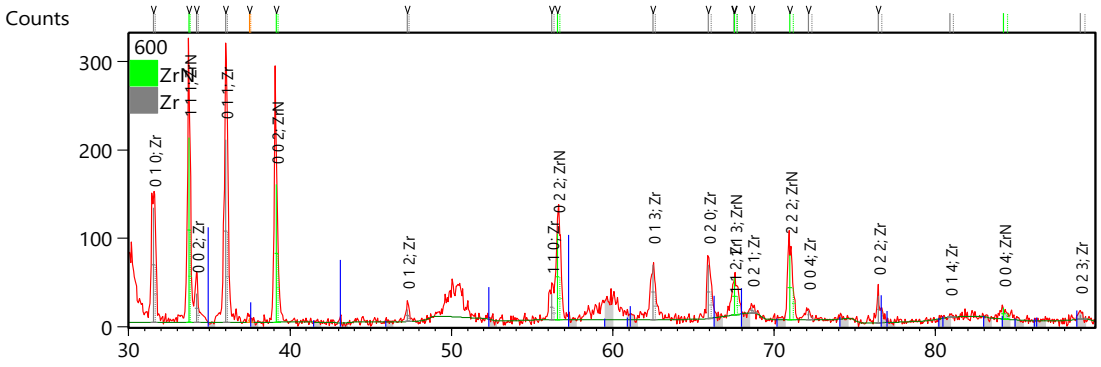


Рис. 4.9. Рентгеновская дифрактограмма металлокерамического образца, отожженного на воздухе при T=600 °C.

Дальнейшее увеличение температуры не приводит к появлению новых фаз, увеличивается лишь относительное содержание оксидных фаз за счет уменьшения нитридной. Оценка количественного состава по методу корундовых чисел показала массовое соотношение $ZrN:ZrO_2:Zr_2O$ (%): для T=700 °C – 69:26:5 (рис. 4.10), для T=800 °C – 31:65:4 (рис. 4.11).

Соотношение фаз для композита при T=800 °C такое же, как и для монофазной керамики.

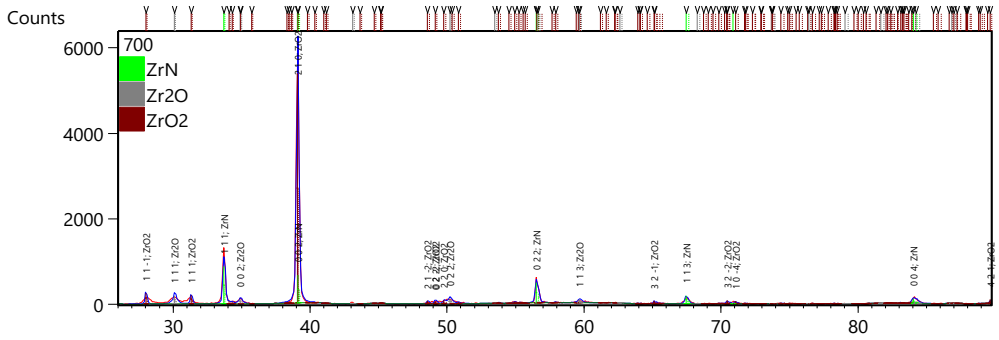


Рис. 4.10. Рентгеновская дифрактограмма полностью нитридизованного образца, отожженного на воздухе при T=700 °C.

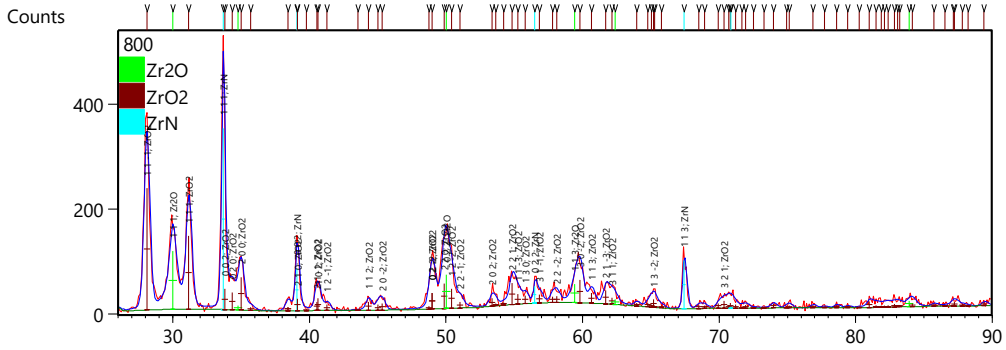


Рис.4.11. Рентгеновская дифрактограмма полностью нитридизованного образца, отожженного на воздухе при T=800 °C.

Данные, полученные с использованием дифференциально термического анализа, согласуются с результатами высокотемпературного РФА. Взаимодействие композитных нитридов с кислородом воздуха начинается при 612-650 ºС (рис. 4.12).

Химическая реакция между нитридом циркония и твердым раствором азота в цирконии и кислородом начинется при 650 °C, достигая максимума интенсивности при 760 °C (рис. 4.12). Такой экзотермический пик характерен для всех композитных нитридов циркония, содержащих фазы твердого раствора и нестехиометрического нитрида (рис. 4.13). Прирост массы составляет 23,5%. Второй пик 1.48 мкВ/мг при 954 °C связан с образованием оксида циркония β-модификации, что подтверждается данными диаграммы

фазового состояния цирконий-кислород [Диаграммы состояния двойных металлических систем / под общей редакцией Лякишева; т.1, - М.: Машиностроение, 1996. - 996 с.].

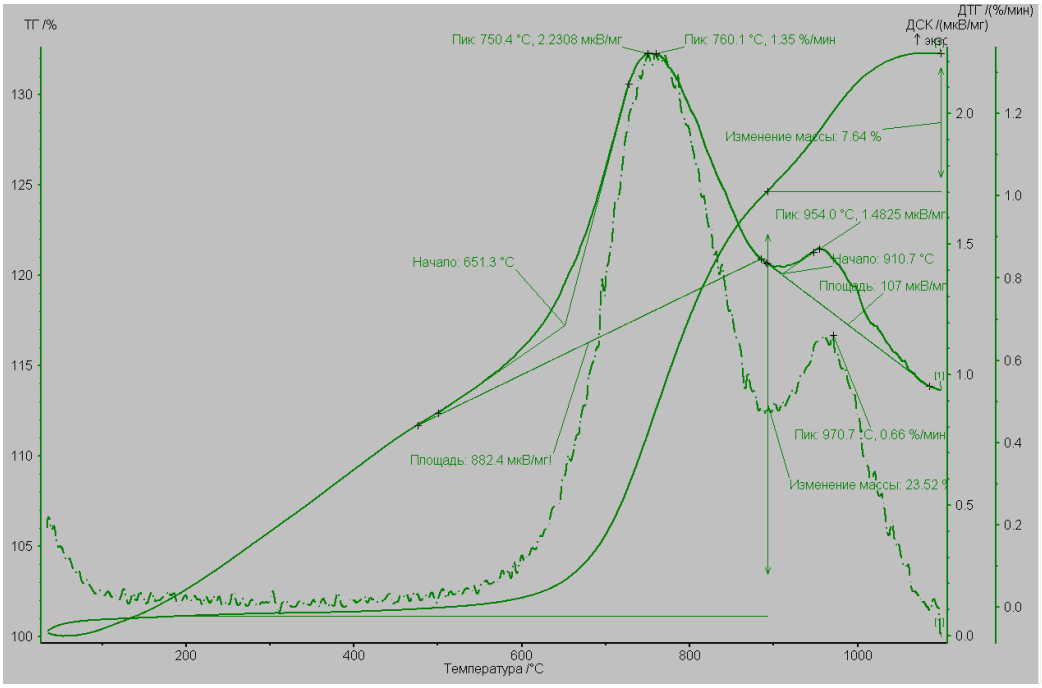


Рис. 4.12. ДТА и ТГ нитрида циркония: 1500 °C, 11 минут.

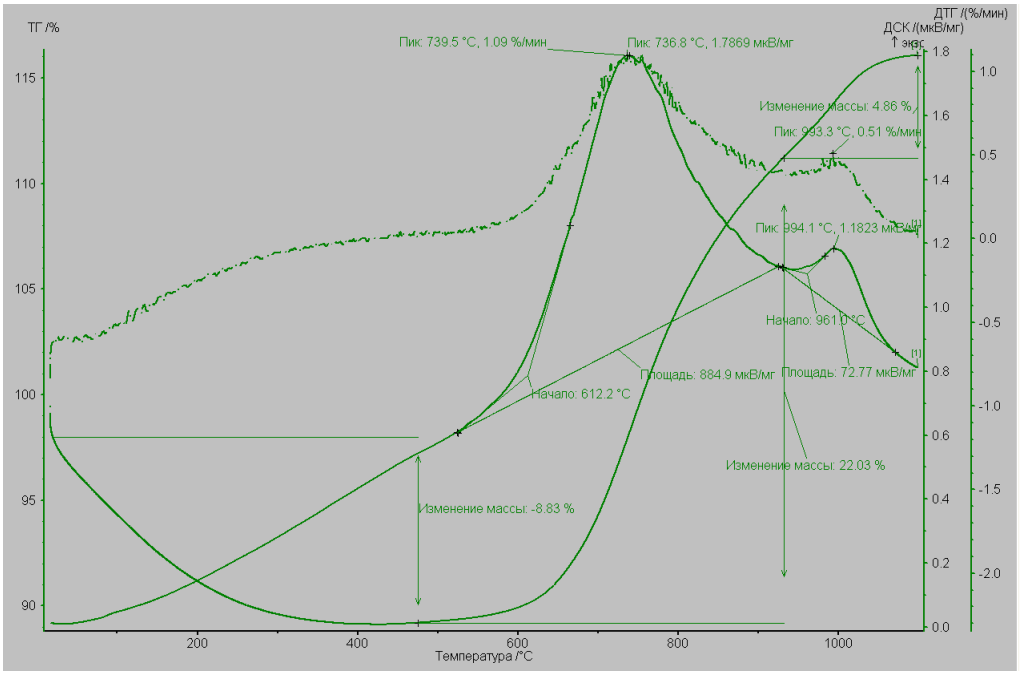


Рис. 4.13. ДТА и ТГ композитного нитрида циркония 1800 °C, 100 минут.

Для стехиометричного нитрида циркония ярко выраженный пик при 750 °C, соответствующий активному взаимодействию нитрида с кислородом воздуха, отсутствует. Отмечается незначительный прирост массы образца на

8%, что можно объяснить окислением внешнего тонкого аморфного слоя, состоящего из смеси оксинитридов и карбонитридов циркония (рис. 4.14) [201].

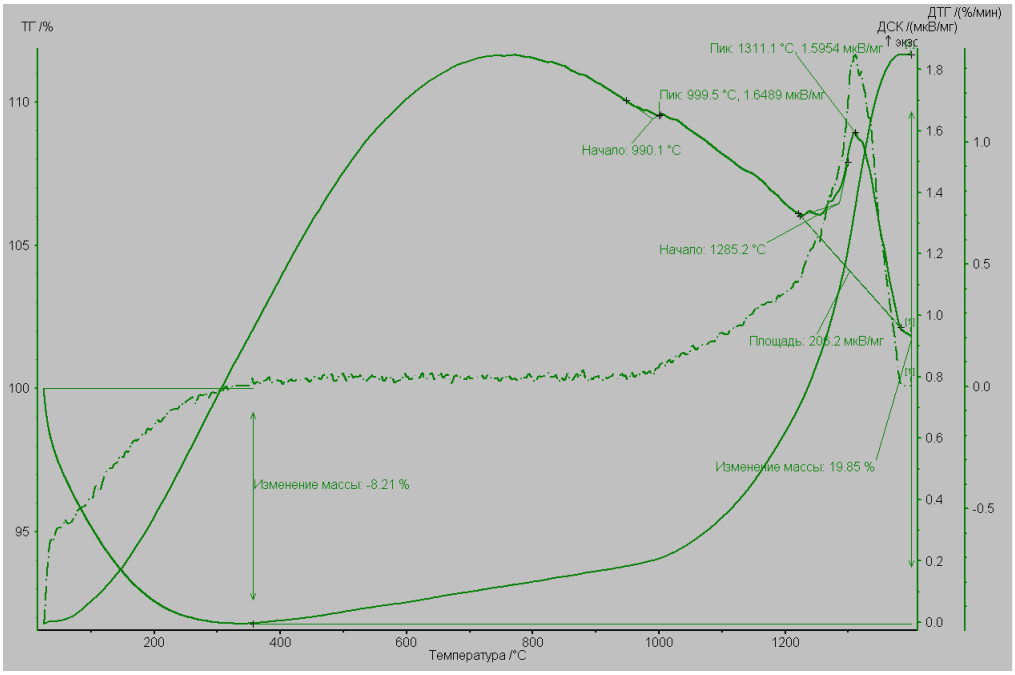


Рис. 4.14. ДТА и ТГ керамики нитрида циркония стехиометрического состава, 2400 °C, 60 минут.

Повышение температуры отжига до 1350 °C выявило начало активного окисления при 1285 °C и при температуре 1311 °C весь оставшийя нитрид циркония переходит в окидную фазу.

Морфология свободной поверхности образца нитридной керамики после нагрева до 700-900 °C практически не претерпевает изменений и идентична поверхности исходного нитридизованного образца (заметна поликристаллическая поверхность, представленная зернами различного размера от нескольких десятков до сотен микрон, в пределах зерна поверхность характеризуется присутствием пор с размером менее 1 мкм), по границам зерен наблюдается образование трещин (рис. 4.15).

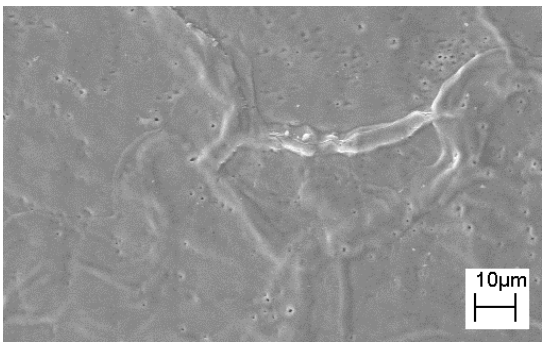


Рис. 4.15. РЭМ-изображение свободной поверхности нитридной керамики после нагрева до 700-900 ºС на воздухе.

Нагрев до 1100-1300 ºС приводит к появлению микротрещин по всей свободной поверхности образца (рис. 4.16).

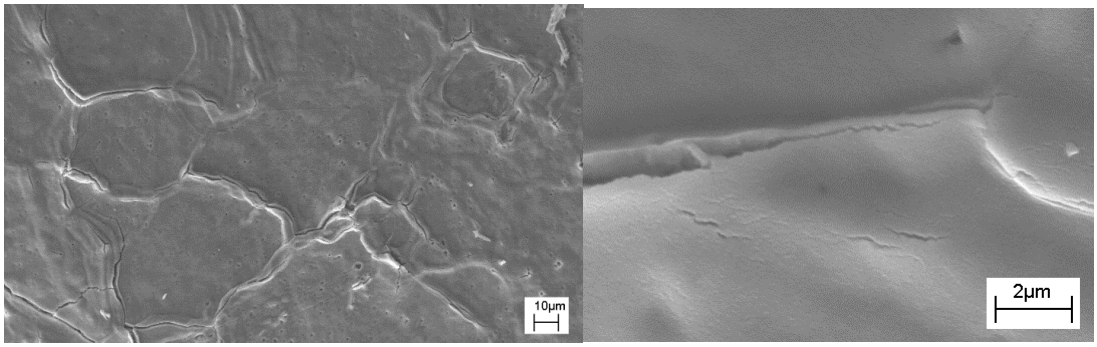


Рис. 4.16. РЭМ-изображение свободной поверхности образца после нагрева на воздухе до 1100-1300 ºС.

На поперечном сколе образца (рис. 4.17), нагретого до 700 ºС, отмечается образование трещин в приповерхностном слое (на расстоянии 2-12 мкм от края, ориентированных параллельно поверхности образца, отмечено образование единичных пор с линейным размером до 2 мкм).

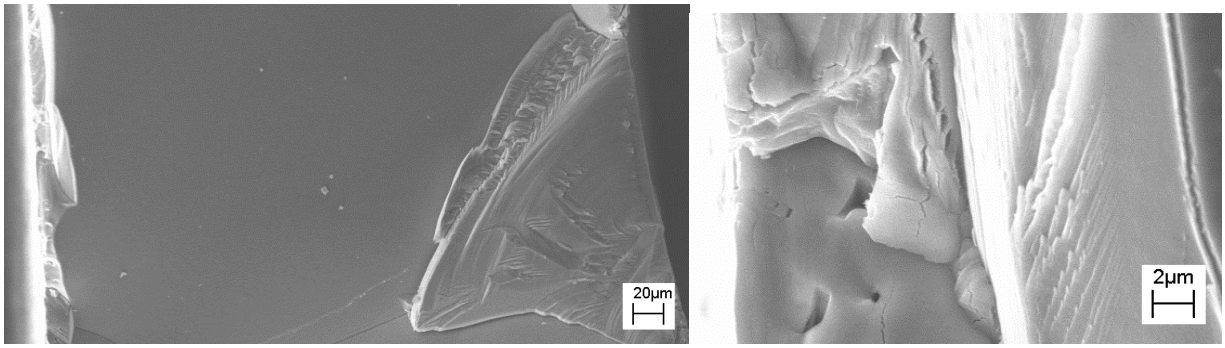
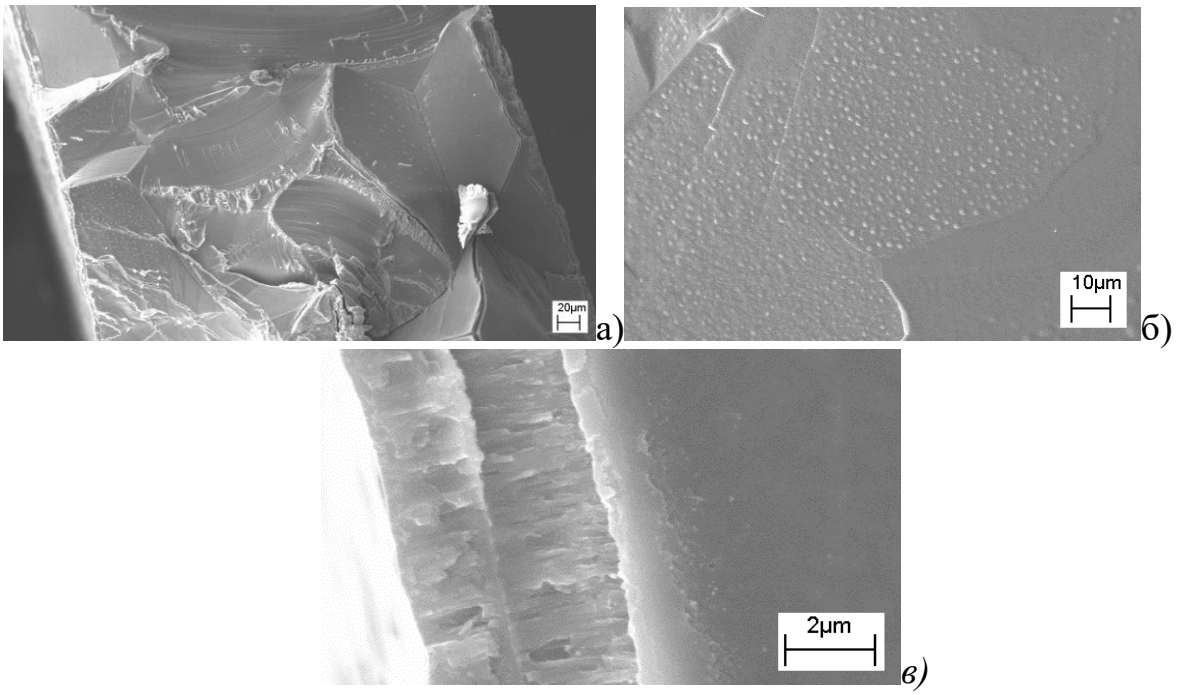


Рис. 4.17. РЭМ-изображения поперечного скола нитридной керамики после нагрева до 700 ºС на воздухе (а – поперечный скол, б и в – приповерхностная область скола образца при различном увеличении).

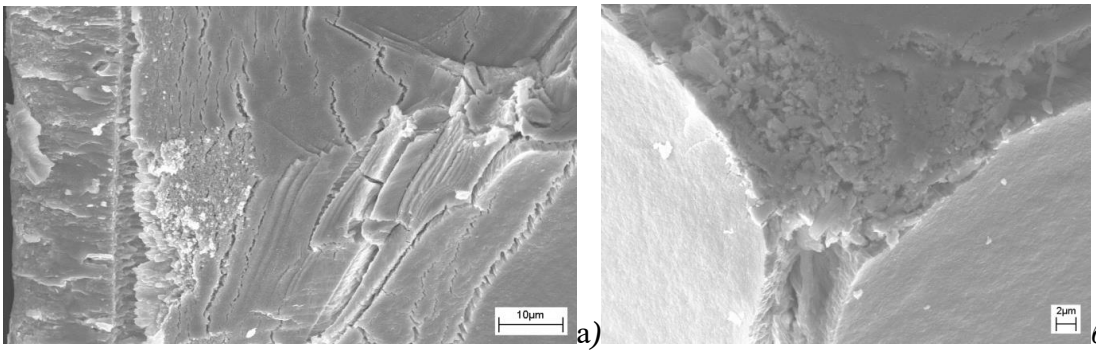
Изображения поперечного скола образца, нагретого до 900 ºС (рис. 4.18) указывают на изменения, происходящие как в поверхностной области, так и в объеме материала. Приповерхностная область (до 5 мкм, рис. 4.18*б*) характеризуется слоистой поликристаллической структурой (слои ориентированы перпендикулярно свободной поверхности), так же наблюдается расслоение в плоскости параллельной свободной поверхности. Основной объем образца сохраняет крупнокристаллическую структуру. Но при этом на поверхности скола (рис. 4.18*в*) отмечено присутствие кристаллитов полусферической формы (предположительно новой оксидной фазы).



а) б) *в)*

Рис. 4.18. РЭМ-изображение поперечного скола нитридной керамики после нагрева до 900 ºС на воздухе (а – поперечный скол, б – приповерхностная область скола образца, в – кристаллиты новой фазы).

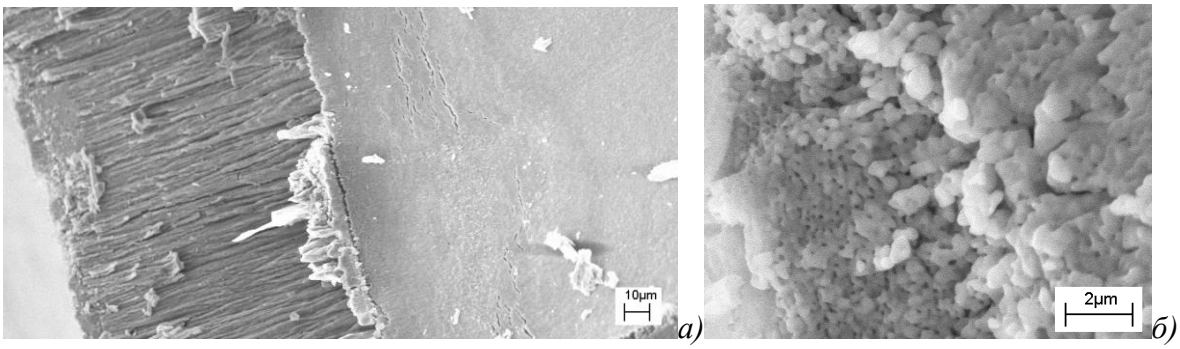
Нагрев до температуры 1100 ºС сопровождается увеличением толщины приповерхностного слоя до 18 мкм (рис. 4.19), форма кристаллитов сохраняется. В объеме зерна фазы наблюдается растрескивание (рис.4.19*а*). По границам зерен присутствуют щели (до 10 мкм и более), заполненные кристаллитами с размером до 3 мкм (рис.4.19*б*).



а) б)

Рис. 4.19. РЭМ-изображение поперечного скола нитридной керамики после нагрева до 1100 ºС на воздухе (а – поперечный скол, б – трещина, заполненная кристаллитами новой фазы).

После нагрева до температуры 1300 ºС в приповерхностной области кристаллиты приобретают игольчатую структуру (рис. 4.20) и простираются на расстояние более 110 мкм, достригая в некоторых областях 300 мкм. Внешний приповерхностный слой 4-5мкм представлен сферическими кристаллитами с размером 100-300 мкм (рис. 4.20 *г*).



а) *б)*

Рис. 4.20. РЭМ-изображение поперечного скола нитридной керамики после нагрева до 1300 ºС на воздухе (а – игольчатая структура, б – сферические кристаллиты).

Внутренний объем после охлаждения проявляет межкристаллитное растрескивание. Размер кристаллитов не превышает 2 мкм (рис. 4.21).

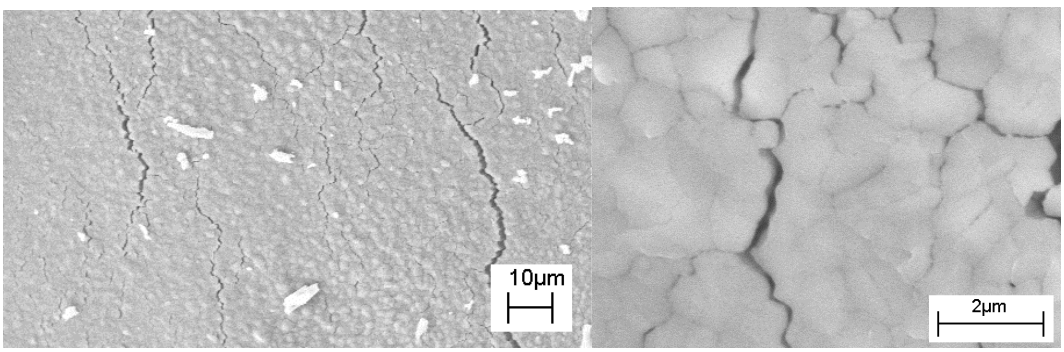


Рис. 4.21. РЭМ-изображение свободной поверхности нитридной керамики после термообработки.

Взаимодействие стехиометрической керамики и композитов, содержащих в своем составе нестехиометрические нитриды и твердый раствор азота в цирконии с кислородом воздуха начинается при 610-650 ºС. Температуры, соответствующие началу и максимальной скорости взаимодействия с кислородом, для гетерофазной керамики разного состава, синтезированной ниже и выше точки перитектики, практически не отличаются. Однофазная нитридная керамика стехиометрического состава более устойчива при высоких температурах и ее устойчивость к воздействию кислорода определяется температурой синтеза. Керамика, синтезированная при 1500 ºС (до температуры перитектики) и по составу близкая к стехиометрическому, начинает взаимодействовать с кислородом воздуха при 680 ºС, что выше температуры окисления композитов. Скорость диффузии кислорода возрастает в результате окисления границ зерен и образования трещин в объеме керамики, появление которых создает дополнительные каналы для кислородной диффузии. Керамика и композиты, созданные при низких температурах, представлены мелкозеренной субструктурой. С повышением температуры и времени синтеза возрастает вклад процесса собирательной рекристаллизации, приводящего к значительному укрупнению зерен в керамической субструктуре. Созданная при 2400 ºС (выше температуры перитектики) керамика из нитрида циркония, наиболее устойчива к окислению. Активная фаза окисления такой керамики протекает в интервале температур 1285-1300 °С, при этом даже после 1350 ºС сохраняется исходная геометрическая форма образца, вероятно, вследствие стабилизации кубического ZrO_2 азотом. Порошковая форма нитрида циркония, полученная истиранием нитридной керамики, реагирует с кислородом так же, как описано в литературных источниках для тонких пленок и керамики, полученной компактированием порошка. На поверхности нитридной керамики, получаемой окислительным конструированием,

независимо от ее фазового состава существует тонкий ~15 мкм аморфный слой, состоящий из смеси оксинитридов и карбонитридов циркония. Взаимодействие аморфного слоя с кислородом начинается при температуре, соответствующей началу прироста массы на кривой ТГ и для стехиометрической керамики становится заметным при ~600 ºС. Существование аморфного слоя, объясняет появление кислородосодержащих фаз, образующихся в составе материала при температуре выше 400 ºС в атмосфере азота и в вакууме.

4.2. Модификация поверхности и нанесение слоев с высокоактивной и высокоразвитой поверхностью.

4.2.1 Модифицирование поверхности рутила в вакууме.

Химическая обработка поверхности компактного рутила, нагревание в вакууме, нанесение слоев активных веществ или слоев с высокой удельной поверхностью позволяет создавать функциональные керамические изделия сложной формы.

Нагреванием рутила в вакууме синтезировали электропроводящую керамику, на которую посредством электрофореза наносили фотокаталитические материалы. Нагревание компактного рутила в вакууме при температуре 1400 °С и давлении 10^{-5} – 10^{-7} бар в течении 3 часов (рис. 4.22) приводит образованию на поверхности дефектного по кислороду Ti_xO_{2x-1}, который представлен преимущественно оксидами Ti_7O_{13} и Ti_8O_{15}. После отжига в вакууме при 1600 °С в течении 3 часов образуются фазы TiO и Ti_2O_3 и небольшое количество фазы анатаза и брукита Основной фазой на поверхности образца является TiO.

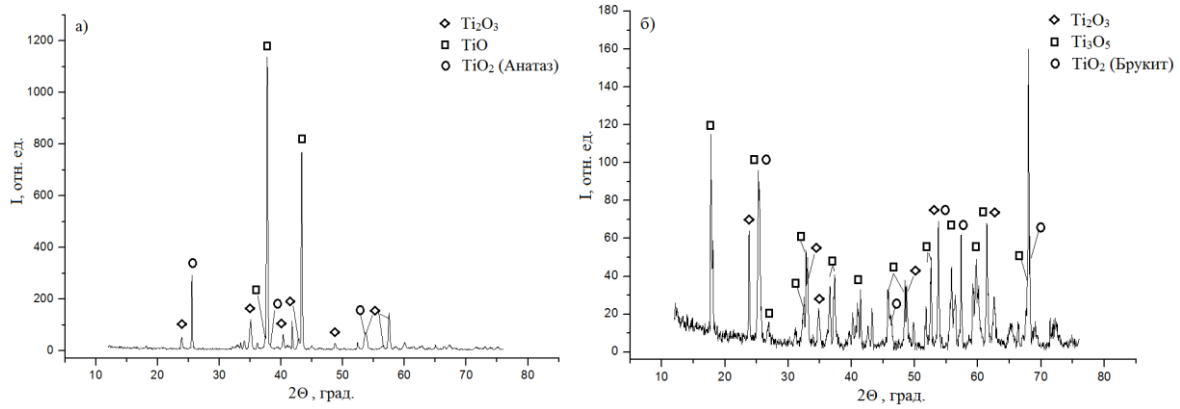


Рис. 4.22. Дифрактограммы рутильной керамики, после отжига в вакууме при 1600 ºС в течении 3 часов: а – с поверхности, б – с объёма.

Процесс реализован для полностью и частично оксидированных сотовых структур. Обечайка частично оксидированного сотового блока после вакуумной обработки приобрела серебристую металлическую окраску. На поверхности обнаружены фазы Ti_3O_5, TiO_2 (рутил; следы) и твердый раствор азота в титане (Ti_4N_{3-x}, Ti_3N_{2-x}). Кристаллические решетки фаз Ti_2O и $TiN_{0,3}$ близки к кристаллической решетке титана.

4.2.2 Модифицирование поверхности рутила гидротермированием.

Поверхность керамики на основе рутила модифицировали методом гидротермальной обработки, в 15 М растворе NaOH. После 36 ч гидротермирования образуется фаза титаната натрия $Na_4Ti_3O_8$. На рисунке 4.23 приведены РЭМ-изображения поверхности рутила после МГТ:

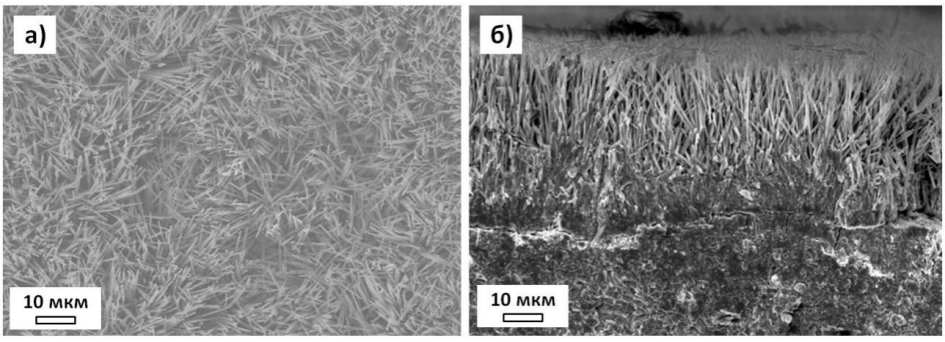


Рис. 4.23. РЭМ-изображение компактного рутила после первой гидротермальной обработки в растворе щелочи в течение 36 часов: а) свободная поверхность; б) поверхность поперечного скола.

Модификация происходит на всей поверхности образца, включая участки со сложной формой (рис. 4.24). Это позволяет модифицировать проверхность

керамических изделий любой формы (трехмерные фильтры, пористые системы и т.д.).

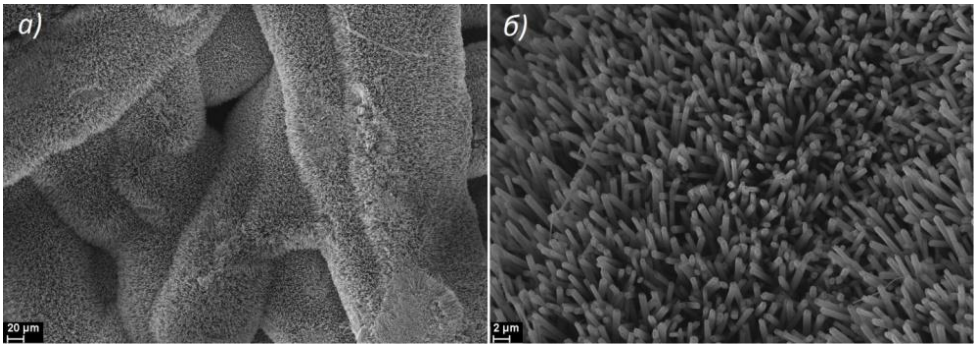


Рис. 4.24. РЭМ-изображение модифицированной поверхности рутила с кристаллами игольчатой формы.

Нитевидные кристаллы титана натрия протонировали в растворе соляной кислоты с последующей коверсией H^+-формы до образования смеси фаз анатаза и брукита.

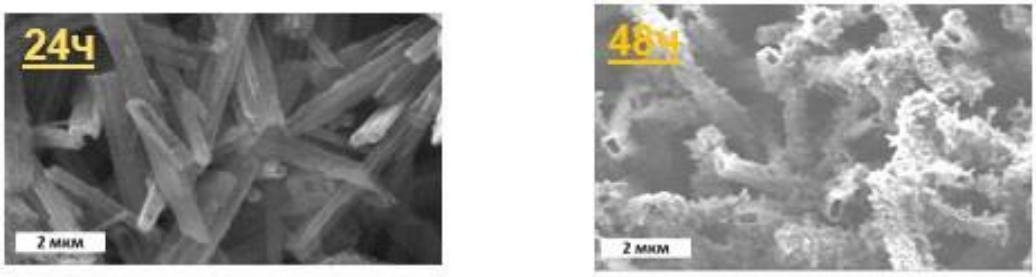


Рис. 4.25. РЭМ-изображение модифицированной поверхности рутила со слоем анатаза/брутита после второго МГТ.

Модифицированный рутил обладает фотокаталитической активностью на уровне коммерческих порошков анатаза (ТИОКРАФТ, Р-25 «Degussa»). Изделия из волокнистого рутила, имеющие собственную фотоактивность около 9%, в реакции разложения O_3 после МГТ показали фотоактивность до 78% [164].

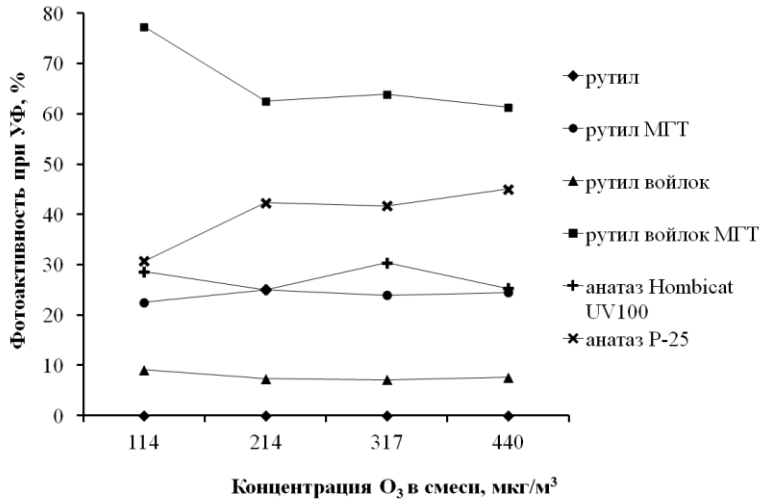


Рис. 4.26. Фотокаталитическая активность материалов на основе рутила с модифицированной поверхностью.

4.2.3 Модификация керамики нанесением слоев с высокой удельной поверхностью.

Важным способом активации поверхности керамических изделий является нанесение покрытий с высокой удельной поверхностью [патент RU 2190470]. На предварительно подготовленную поверхность керамических сотовых блоков из гематита Fe_2O_3, рутила TiO_2 и бунзенита NiO наносили оксидное покрытие, имеющее следующие характеристики: содержание Al_2O_3 - 10-20 мас.%; удельная поверхность - 120-160 м^2/г, суммарный объем пор - 0,3 - 0,6 м^3/г. При суспензионном способе монолитный носитель многократно обрабатывали глиноземной водно-спиртовой (например, этанольной) суспензией (соотношение вода-спирт - 1:1), в которой диспергировано от 22 до 32 мас. % $Al(OH)_3$ и растворено от 2 до 4 мас.% $Al(NO_3)_3$ и от 2 до 5 мас.% $Ce(NO_3)_3$. Слой γ-Al_2O_3 на поверхность рутила наносили из водной суспензии бемита $AlOOH \cdot 0{,}18 \cdot H_2O$. Водную суспензию (коллоидного раствора) состава: 25% масс. AlOOH ($Al_2O_3 \cdot H2O$) получали помолом бемита в шаровой мельнице. Суспензию наносили на поверхность рутила слоем в 100 мкм. Далее образцы сушили на воздухе и спекали в печи при 800 °С (нагрев и охлаждение 1 °С/мин.) в течение 10 часов с одновременной гидратацией и спеканием водной суспензии в γ- Al_2O_3:

$$AlOOH \cdot 0.18\ H_2O - t \rightarrow \gamma\text{-}\ Al_2O_3 \qquad (4.1)$$

Второй способ - осаждение слоя гамма-оксида алюминия из раствора гидроксида калия при растворении металлического алюминия марки А95. Таким образом удалось получить равномерное покрытие с хорошей адгезией и удельной поверхностью 160 $м^2/г$ на керамических сотовых блоках с количеством каналов до 900 $шт/дюйм^2$.

4.2.4 Электрофоретическое осаждение порошков коммерческого анатаза на поверхность композита рутил-титан.

Для нанесения на поверхность сотового блока на основе композита $TiO_2/Ti/TiO_2$ была определена толщина слоя рутила, обладающего необходимыми для ЭФ осаждения физико-механическими свойствами. При 875ºС необходимый слой образуется в течении 2 часов. Рассчитано пробивное напряжение, достаточное для образования разности потенциалов на аноде (медный электрод) и катоде (композитная пластина). Напряжение 150 В обеспечивает осаждение на поверхности рутила плотной однородной плёнки анатаза требуемой толщины.

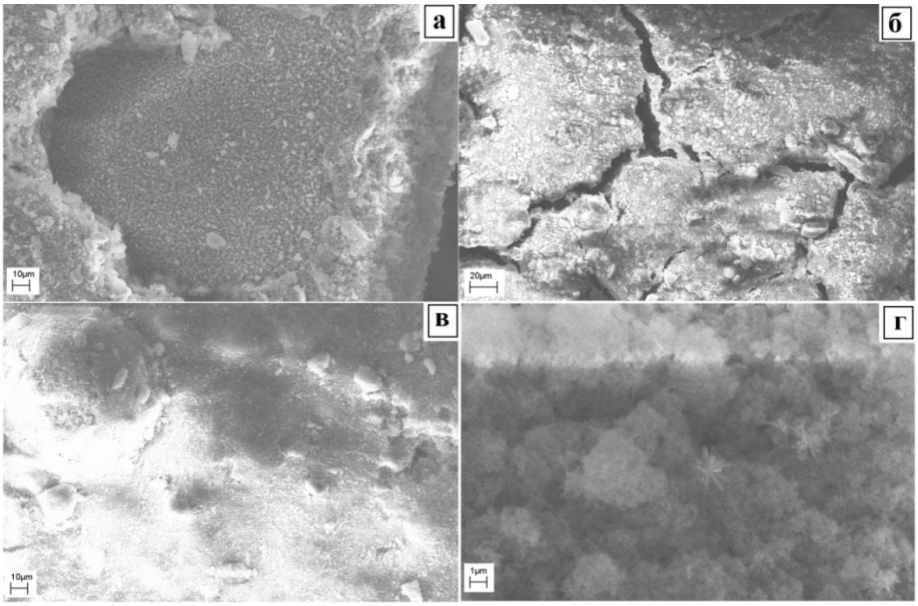


Рис. 4.27. РЭМ-изображение поверхности композита с нанесенным фотокатализатором: а – место скола пленки анатаза с поверхности рутила; б – один цикл ЭФ; в – три цикла ЭФ; г – поверхность с игольчатыми кристаллами.

На рисунке 4.27 представлены РЭМ-изображения поверхности поперечного скола (рис.4.27а) и свободной поверхности композита после нанесения одного (рис. 4.27б) и трёх (рис. 4.27в) слоев фотокатализатора на пластине. На однократно нанесенном слое (рис. 4.27б) присутствуют дефекты в виде трещин. После нанесения трех слоев, трещины заполнены слоем катализатора.

4.3 Электроды на основе железоникелевой шпинели.

Контролируемым оксидированием железоникелевых сплавов состава 15%Fe/85%Ni, 30%Fe/70%Ni, 50%Fe/50%Ni и 60%Fe/40%Ni созданы керамические материалы на основе токопроводящих шпинелей и ферритов. Оптимальный состав исходного сплава для получения керамики с максимальным содержанием железоникелевой шпинели 50%Fe/50%Ni. Инертные аноды испытывали в криолито-глиноземном расплаве при поддержании следующих параметров электролиза: криолитовое отношение электролита составляло 2,0; содержание глинозема в электролите поддерживалось в интервале 4-6 %; температура электролиза – 930 ± 2 ^{o}C; межполюсное расстояние (МПР) 4,5-5,0 см; плотность тока на аноде – 0,4 А/см^2; длительность электролиза – 8 час; погружение анода в электролит не допускалось, электролит смачивал подошву испытуемого образца анода. Все образцы сохранили свои геометрические размеры, следов электрохимической коррозии не наблюдалось. Нужно отметить ожидаемое слегка повышенное, по сравнению с металлическими материалами, напряжение на ячейке.

4.4. Керамические волокнистые фильтры.

Комбинированием сеток, металлического войлока и порошков соответствующих оксидов разных фракций созданы плоские и цилиндрические фильтры с разными фильтрующими свойствами. Для металлов, оксидируемых ниже температуры плавления (Fe, Cu, Ni, Ti) использовали весь ассортимент доступного проката. Для металлов, оксидируемых выше температуры плавления, использовали только металлический войлок. Установлено, что фильтрующие свойства

определяются газовой проницаемостью, которую задавали плотностью фильтрующего слоя.

Таблица 4.2. Характеристики керамических волокнистыхых фильтров.

№ фильтра	Количество термоциклов	$Р_{фс}$ г/см^3	П см/мин
1	124	0,73	281
2	130	1,12	177
3	80	1,48	164
4	60	1,48	161
5	44	1,36	210
6	71	1,14	274
7	189	0,86	324
8	120	080	300
9	120	1,21	188
10	147	1,1	180
11	147	1.0	211
12	136	1,12	180

Устойчивость керамических волокнистых фильтров к термоудару определяли термоциклированием: быстрым нагреванием и охлаждением с 900 ºС до 100-150 ºС. Укрепление фильтров производили металлической крупноячеистой сеткой 9.5 х 10 отв./кв. дюйм, изготовленной из фехраля (рис. 4.28). Для уменьшения нагрузки на внешний слой фильтра металлическую сетку и проволоку гофрировали. Установлено, что количество циклов для армированных фильтров значительно выше, чем для их неармированных аналогов.

Рис. 4.28. Внешний вид керамического волокнистого и армированного фехралевой сеткой фильтров.

Оценку фильтрующих свойств проводили фильтрацией воздуха с мелкодисперсной пылью, имитирующего горячие отходящие (до 1000ºС) газы, образующиеся при сгорании угля. Установлено, что на поверхности

происходит образование фильтрующего гарнисажного слоя, который с высокой эффективностью (близкой к 100%) улавливает твердые примеси, включая микрочастицы до 0.1 мкм. Фильтр показал способность легко регенерироваться методом обратной пульсации. На действующей установке был испытан гематитовый керамический фильтр, который по фильтрующим свойствам превзошел действующий промышленный образец, разработанный в США (рис. 4.29).

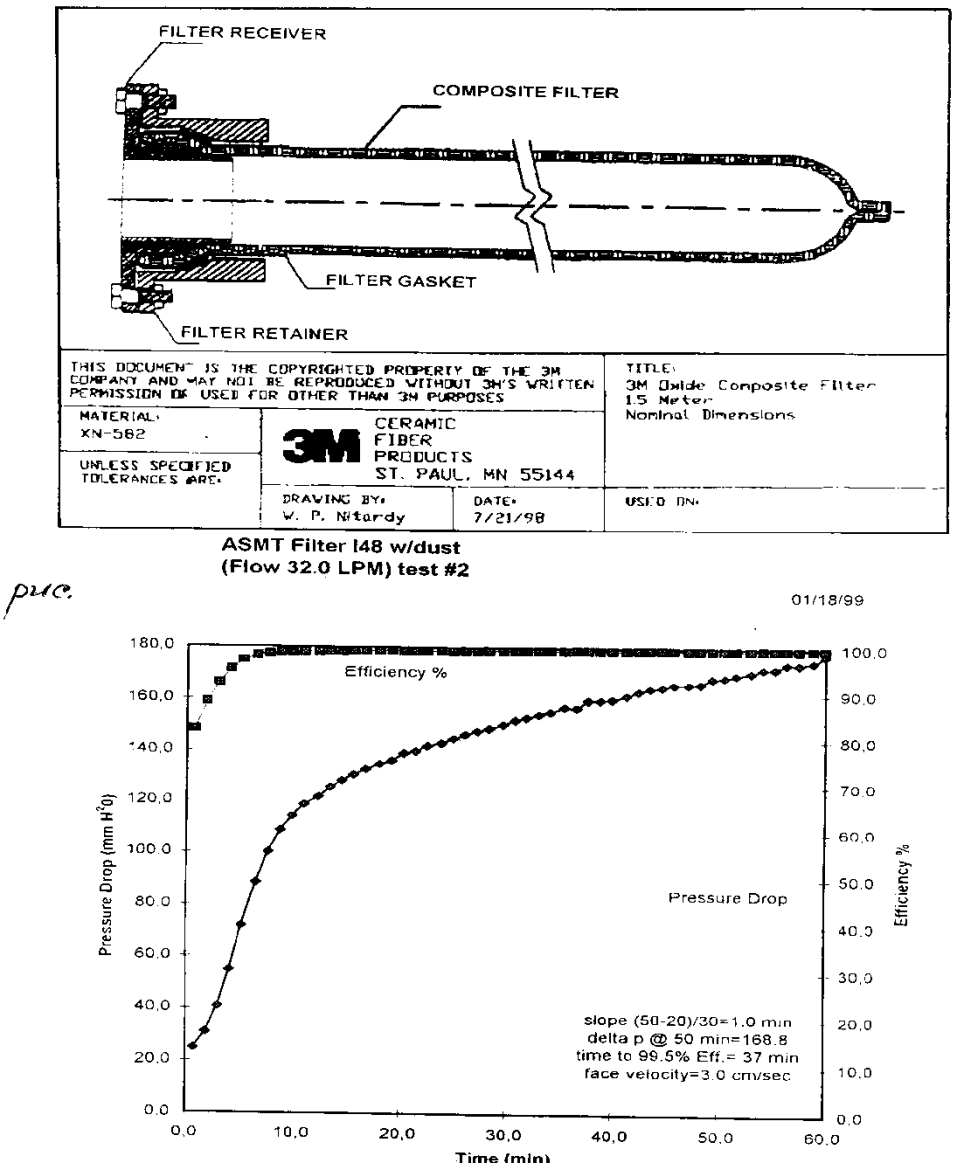


Рис. 4.29. Эскиз и фильтрующая способность керамического волокнистого фильтра на основе гематита.

4.5 Устройство для дожигания отходящих газов в установке высокотемпературной утилизации отходов.

На основе комбинации керамических (рутил TiO_2) и металлокерамических (Ni/NiO) сотовых изделий разработан и внедрен блок нейтрализации отходящих газов, образующихся в процессе высокотемпературной утилизации горючих отходов. Принцип создания керамических устройств для технологии высокотемпературной обработки отходов представлен в работе [1]. Предложенное техническое решение основано на структурировании газового потока пропусканием через систему параллельных каналов сотовой структуры. Направление отходящих газов в каналы керамических сотовых блоков усредняет температуру в дымоходе и создает поступательное движение газов без избыточной турбулентности. В интервале температур 950-1180 °С в каналах и на горячих стенках керамических сотовых блоков происходит разрушение высокомолекулярной органики (ароматических конденсированных систем, хлорфенолов, диоксинов, гетероциклических соединений). Введение в дымоход керамических сотовых блоков (рис. 4.30 *а, б*) позволяет за счет организации движения газа решить проблему низкотемпературных потоков, выходящих из камеры печи и исключить образование низкотемпературных зон, образующихся вследствие протекания эндотермических реакций в сажевых аэрозолях, в которых на частицах сажи происходит интенсивное образование полиароматических соединений. Керамические блоки выполняют функцию температурного демпфера, препятствуя снижению температуры вследствие протекания эндотермических реакций и перераспределяя тепло от экзотермических реакций по всему объему керамического блока, оптимизируя время нахождения частицы в горячей зоне до необходимого для полного ее сгорания. Размер каналов в первом блоке на основе рутила 120 отв/кв. дюйм, на никель-бунзенитном 340 отв/кв. дюйм. Такое соотношение оптимально для дожигания плотных дымов и аэрозолей. Для предотвращения повторного образования полиароматических соединений за блоками-дожигателями, в системе установлен высокоэффективный керамический теплообменник (рис. 4.30*в*). В

теплообменнике реализован принцип «закалки потока», при котором очищенные отходящие газы с высокой скоростью охлаждаются до ~450 ºС.

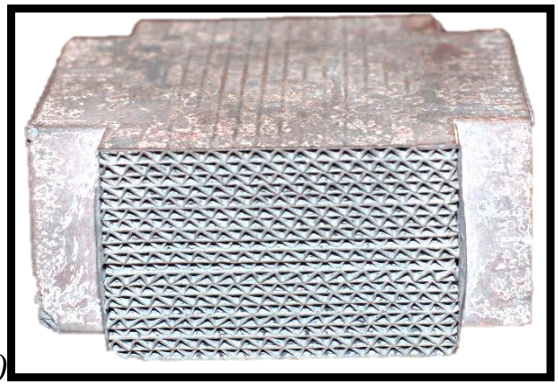
а) б) в) 

Рис 4.30. Изображения: а) керамический рутильный блок, б) металлокерамический никель/бунзенитный сотовый блок, в) металлокерамический никель/бунзенитный теплообменник, охлаждаемый воздухом.

Сотовые керамические/металлокерамические блоки составляли дожигатель. Схема установка блоков в дожигатель (рис. 4.31).

Для полного дожигания примесей в камеру дожигания подается атмосферный воздух. Количество подаваемого воздуха определяется на основе показаний датчика кислорода, установленного на выходе из дожигателя; избыток составляет 3%-7%.

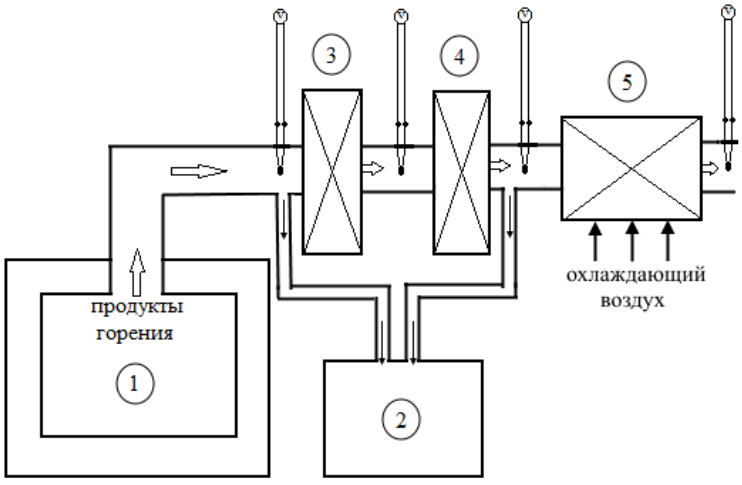


Рис. 4.31. Схема установки испытания сотовых блоков, где: 1– мусоросжигающая печь; 2– газовый анализатор; 3– рутильный сотовый блок; 4– никель/бунзенитный сотовый блок; 5– теплообменник.

Керамические блоки из рутила (TiO_2), металлокерамические из металлического никеля/бунзенита (Ni/NiO) диаметром 400 мм размещали в термоизоловые или кварцевые обечайки (рис. 2.44б). Условием выбора материала блоков приняли постоянный фазовый состав и отсутствие фазовых переходов в интервале рабочих температур.

После 42 часов по 7 шестичасовых циклов работы при извлечении из дымохода блок распался на три части, каждая из которых сохранила прочность. На рисунке 4.32 представлены фрагменты керамического блока со стороны горелки (1) (на входе газового потока) и его обратная сторона (2) (на выходе). На поверхности блока со стороны камеры сгорания видна закупорка сотовых каналов, образовавшаяся в результате прекращения обогрева. элементный анализ определяет присутствие слоя сажи.

Рис. 4.32. Внешняя (1) и внутренняя (2) поверхности фрагментов отработавшего рутильного сотового блока

Рентгенофазовым анализом установлено, что единственной фазой керамического блока из рутила после всего срока эксплуатации является диоксид титана в модификации рутил. Пробы для РФА отбирали с фронтальной, тыльной поверхностей и середины блока. На рисунке 4.33 приведена фазовая диаграмма усредненной пробы, снятой с порошка истертых фрагментов блока.

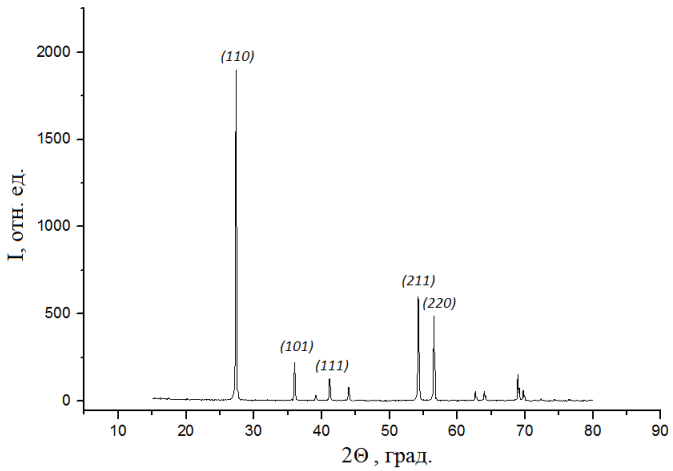


Рис. 4.33. Усредненный фазовый состав керамики из объединенных проб фрагментов фронтальной, тыльной поверхностей и внутренней части блока.

На РЭМ-изображениях поверхности поперечных сколов (рис. 4.34) видно, что структура керамики плотная, с небольшим количеством пор и дефектов. Внутренний объем материала слоистый (толщина слоев составляет 15-30 мкм). Размер кристаллитов, составляющих слой можно оценить в 1-7 мкм. Следов деградации рутильной керамики при воздействии переменной окислительно-восстановительной атмосферы мусоросжигающей печи, появления трещин, включений фаз соединений низших и промежуточных степеней окисления или фазы металла не обнаружено. Следов разрушения в местах диффузионного соединения в рутильном сотовом блоке после 720 часов эксплуатации не выявлено.

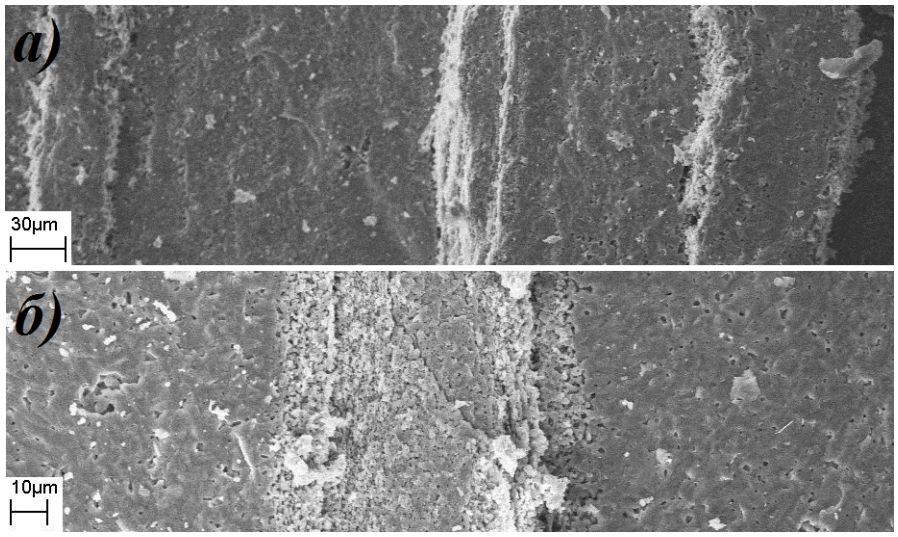
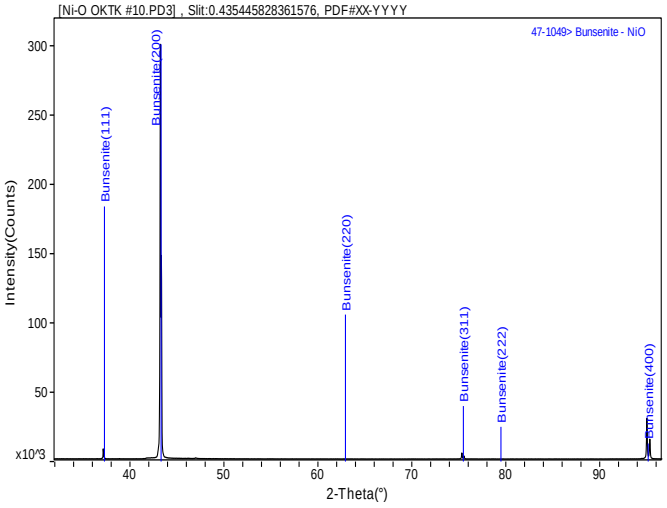
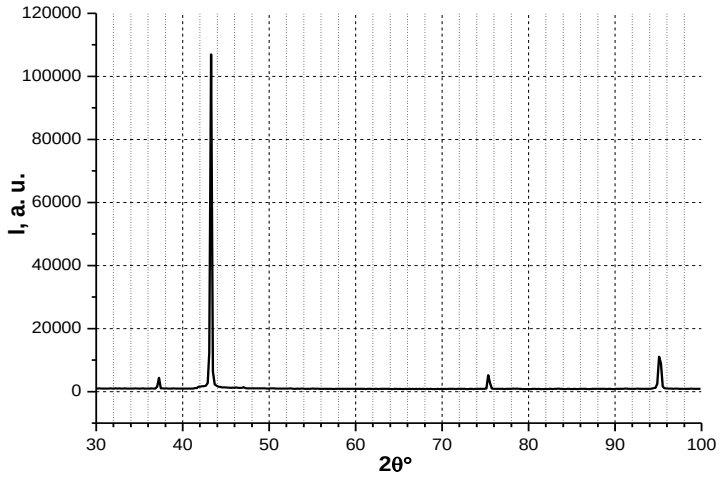


Рис. 4.34. РЭМ-изображения поверхности поперечного скола рутильной керамики: а) фронтальной б) тыльной.

В металлокерамическом блоке единственными фазами в каждом слое до и после испытаний являются оксид никеля (II) – бунзенит и металлический никель. На рисунке 4.35 показана дифрактограмма поверхности блока до и после эксплуатационных испытаний.



а)



б)

Рис. 4.35. Дифрактограммы поверхности бунзенитной металлокерамики до (а) и после (б) испытаний.

Термообработка никелевой фольги при температуре 1400 °С приводит к формированию металлокерамического композита NiO/Ni/NiO, характеризующегося очень высокими механическими и коррозионными характеристиками, устойчивостью к циклическим изгибным напряжениям. В металлокерамическом блоке единственными фазами в каждом слое до и после

испытаний являются оксид никеля (II) – бунзенит и металлический никель. Места диффузионного соединения после 720 часов работы и 120 циклов нагрева/охлаждения сохранили свои свойства и прочностные характеристики. Ресурсные испытания керамических/металлокерамических материалов и изготовленных из них конструкционных элементов проводили в течение 720 часов. Для материалов рабочих блоков определяли фазовый состав, особое внимание уделяли устойчивости блоков к термоциклированию в условиях режима нагрева/охлаждения печи. В соответствии с разработанным ранее протоколом, первым в дымоход устанавливали керамический рутильный блок. За ним металлокерамический никель/бунзенитный сотовый блок. За последовательно установленными рутильным и никель/бунзенитным блоками в печь устанавливали металлокерамический никель/бунзенитный теплообменник, охлаждаемый воздухом. Температуру в зоне блоков и теплообменника контролировали ХА термопарами. Направление горячих и холодных потоков в теплообменнике представлено на рисунке 4.36.

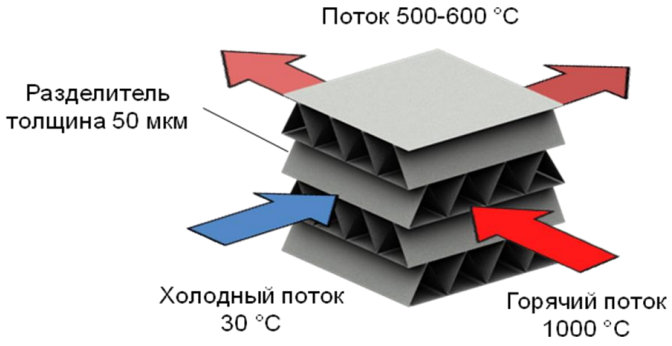


Рис. 4.36. Распределение и температура газовых потоков в теплообменнике.

В печи сжигали промышленные и медицинские отходы всех классов, состоящие из пластиков различного состава с преобладанием ПВХ, перевязочные, защитные изделия (х/б бинты и резиновые перчатки) и биологических материалов. Основной компонент (до 70% масс.) составляли пластмассы. В печи сжигали отходы резины, отходы ПВХ, которые при сгорании образовывали кислые газы HCl, HF и значительные количества сажи

в виде аэрозолей. Качественный и количественный состав отходящих газов до и после сотовых блоков контролировали газоанализатором Vario Plus.

После 120 шестичасовых циклов работы в дымоходе блоки сохранили изначальную геометрическую форму, в каналах блоков не обнаружено сажевых отложений, гидравлическое сопротивление системы оставалось постоянным. На рисунке 4.37 представлена работа керамического блока при разных режимах работы установки (1) на запуске и (2) на рабочем режиме. При выходе печи на рабочий режим на верхнем блоке виден проскок дыма, на нижнем блоке дым отсутствует (1). Образовавшаяся во время выхода печи на рабочий режим сажа при выходе установки на режим полностью сгорает и не препятствует свободному прохождению дымовых газов.

1) 2)

Рис. 4.37. Запуск печи (1) и рабочий режим (2) рутильных сотовых блоков при сгорании в их каналах отходящих газов.

Температура на входе в блок составляла 1000±25 °С. Обнаружено, что при сгорании частиц дыма в сотовых керамических/металлокерамических блоках, образуется конус пламени, аналогичный пламени газовой горелки, длиной не более одного диаметра сотового блока. Исходя из этого для блока диаметром 400 мм расстояние между блоком дожигания и теплообменником составляет не менее 600 мм от светящейся области горячего сотового блока.

Проведена апробация металлокерамического сотового теплообменника. Температура отходящих газов на входе в теплообменник не менее 1000±25 °С при заданной 1100 °С. Размер установленного теплообменника 300х600 мм., площадь 60 м^2 толщина стенок 50 мкм. Температуру входящих и выходящих из теплообменника газов измеряли ХА термопарой в защитном кожухе из

корунда. Время нахождения газов в теплообменнике рассчитывали по скорости газового потока. В среднем, оно составляло 0,1 секунды. За это время температура газов, проходивших через теплообменник снижалась с 1100 до 550 °С.

Испытания дожигателя на основе керамических сотовых блоков показали, что в условиях эксплуатации на работающем полигоне в действующей мусоросжигательной печи в течение всего срока работы обеспечивается значительное снижение концентрации горючих компонентов дымовых газов. Измерения концентрации вредных веществ в рабочем режиме печи на входе и выходе из системы дожига показали, что использование сотовых керамических блоков обеспечивает очистку и осветление отходящих газов до значений ниже ПДК. в. Данные, полученные при ресурсных испытаниях представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Состав отходящих газов до и после сотовых керамических/металлокерамических блоков.

Компонент	На входе в сотовый блок		После сотового блока	
	% масс./ppm	Мг/м^3	% масс./ppm	Мг/м^3
CO	3328	41560	77 ppm	96
C_xH_y	1851 ppm	3642	1 ppm	2
SO_2	589 ppm	1685	18 ppm	52
NO_x	2 ppm	4	7 ppm	15
NO	2 ppm	2	7 ppm	9

На основании проведенных исследований предложена схема установки для сжигания ТБО, рассчитаны профили температур и скоростей отходящих газов проведены сравнительные испытания с другими дожигателями.

На рисунках представлена схема нейтрализации угарного газа (CO) (рис. 4.38) и схема образования оксидов азота NO_x (рис. 4.39) в тангенциальном турбулентном дожигателе и дожигателе с керамическими сотовыми блоками. Из-за неравномерности потока в центральной области тангенциального дожигателя образуются коридоры с повышенной или

пониженной температурой и локальными изменениями концентрации кислорода. Источником NO_x являются горячая зона или пламя горелки при работе при 1200 °C. Проскок угарного газа происходит через коридоры с недостатком кислорода. Эти коридоры отсутствуют при использовании регулярных керамических насадок.

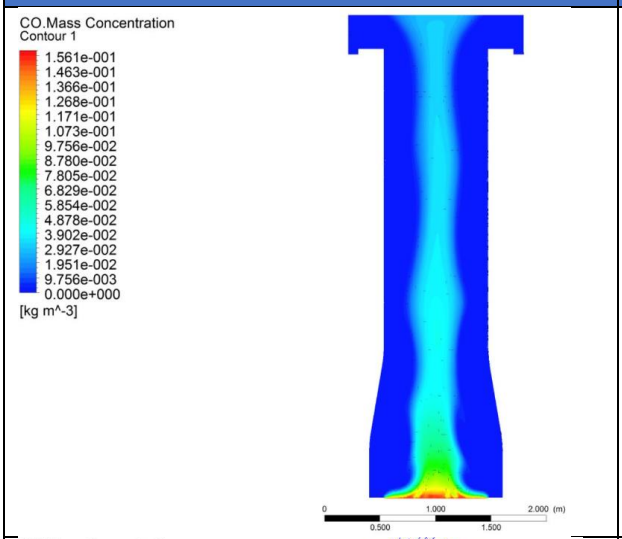
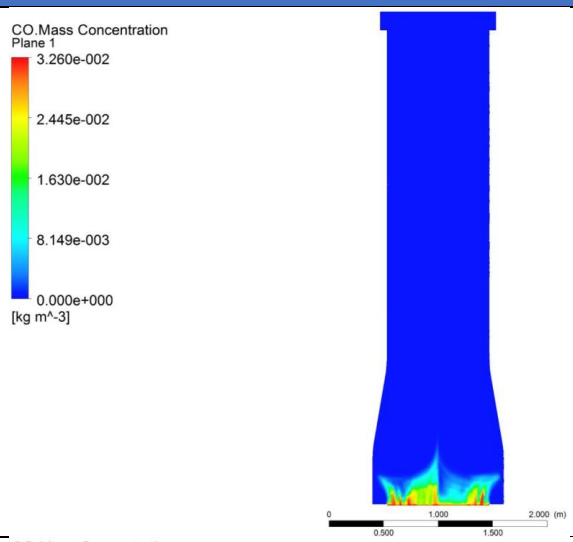
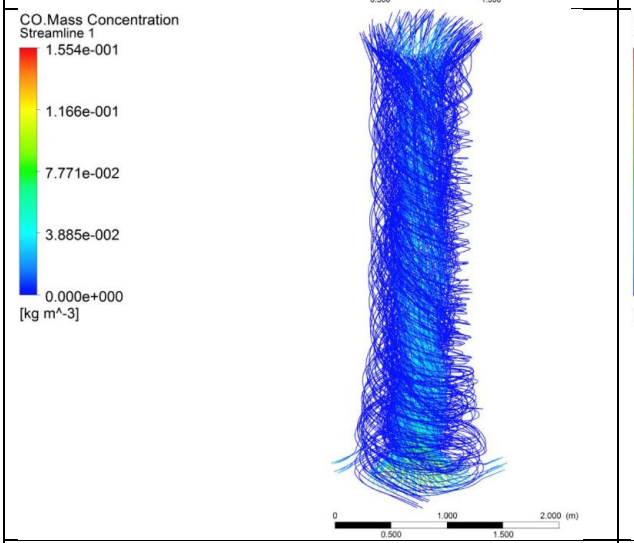
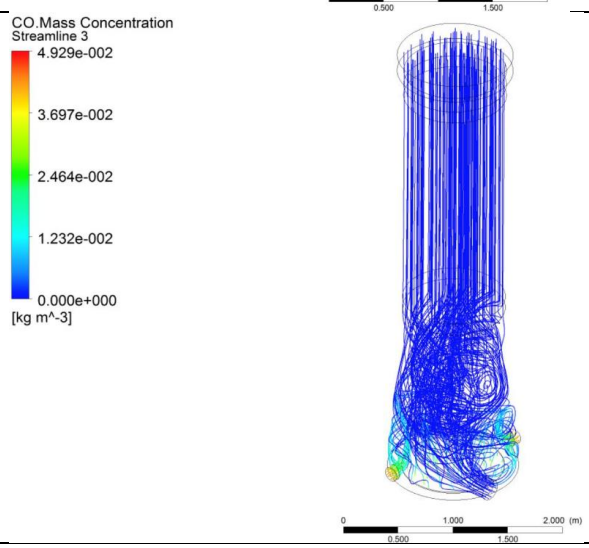
Модель с применением тангенциального подвода окислителя и топлива	**Модель с применением керамических насадок**
	
	
Вид турбулентного потока в котором происходит проскок угарного газа из-за недостатка кислорода.	*Вид потока после сотовых блоков с полным окислением угарного газа до углекислого.*

Рис. 4.38 схема нейтрализации угарного газа (CO) в вихревом (тангенциальный дожигатель) и структурированном (сотовые блоки) потоках.

Модель с применением тангенциального подвода окислителя и топлива	Модель с применением керамических блоков

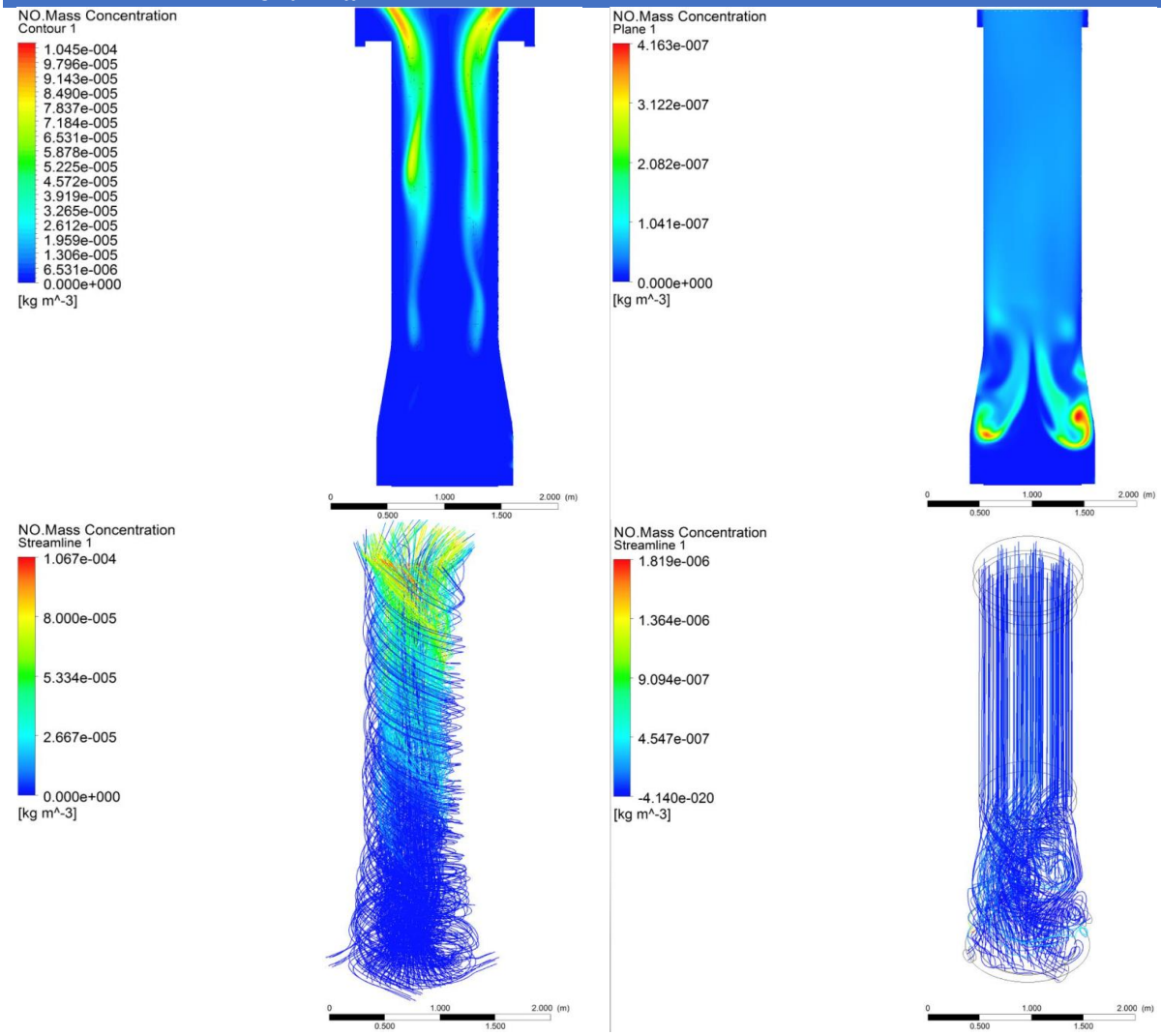
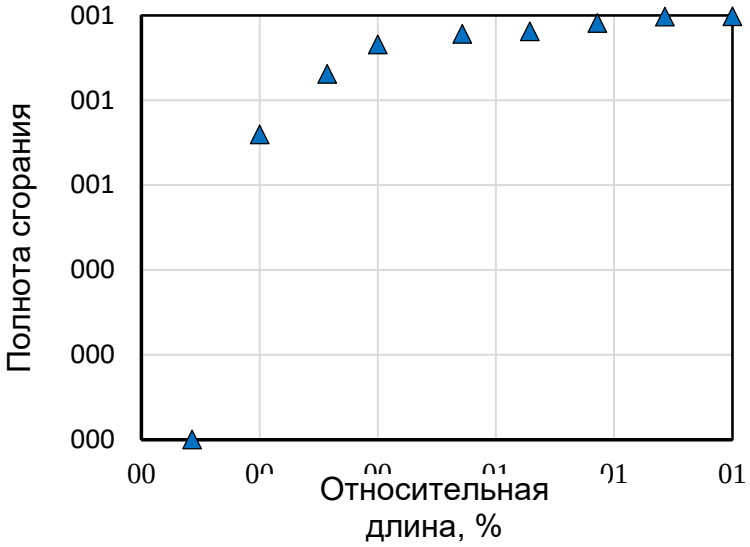


Рис. 4.39 Схема образования оксидов азота NO_x в вихревом (тангенциальный дожигатель) и структурированном (сотовые блоки) потоках.

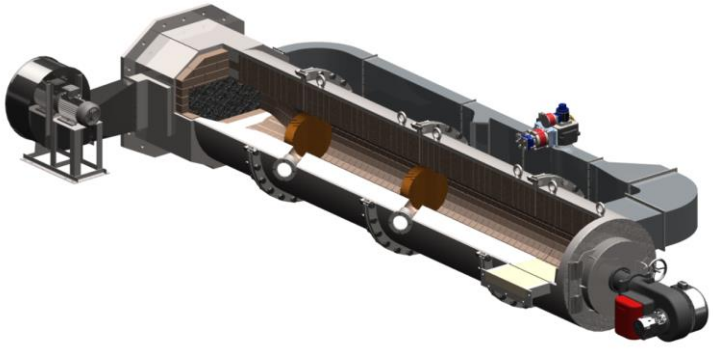
На диаграмме (рис. 4.40) представлены данные о концентрации и полноте сгорания твердых частиц по длине модуля дожигания. На рисунке 4.41 представлена конструкция модуля дожигания.

а)



б)

Рис. 4.40. Диаграммы: а) изменение концентрации твёрдых частиц по длине модуля дожигания б) полнота сгорания твердых частиц



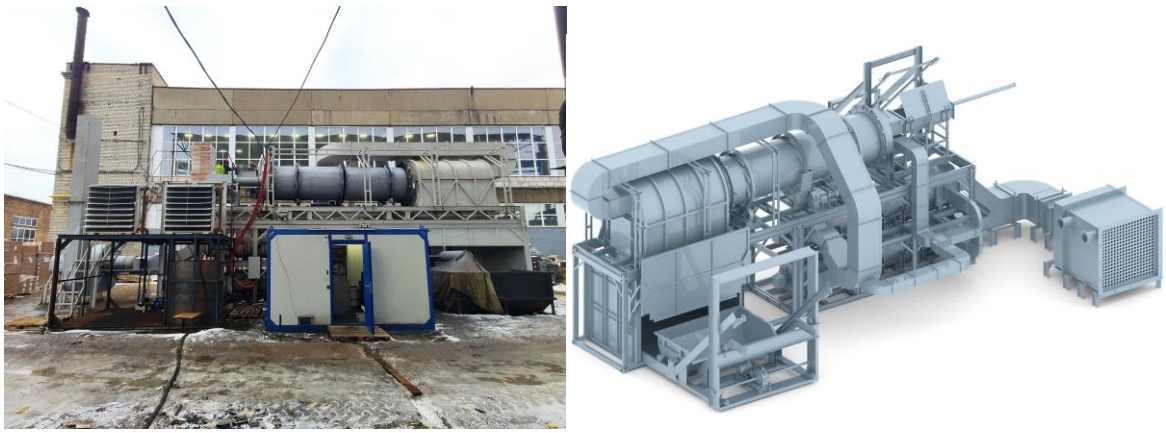


Рис. 4.41. Модуль дожигания с керамическими блоками и внешний вид установки.

Ресурсные испытания керамических из рутила (TiO_2) и металлокерамических никель/бунзенит (Ni/NiO) сотовых блоков большого диаметра (400 мм) подтвердили высокие эксплуатационные характеристики керамических/металлокерамических сотовых конструкций: термическую стойкость, устойчивость к термоудару, устойчивость в окислительно-восстановительных средах при высоких температурах. Замеры концентрации примесей CO, C_xH_y, NO_x, CO_2, SO_2 в течение всего времени испытаний показали устойчивое снижение концентрации вредных веществ и углеродных аэрозолей за блоком дожигания. Предложенная организация процесса обеспечивает полное сгорание диоксинов, фуранов, гетероциклических и полиароматических углеводородов, а также аэрозолей сажи, на которых происходит синтез, сорбция и транспортировка токсичных соединений. Структурирование газового потока препятствует образованию холодных коридоров и низкотемпературных зон, вызванных протеканием эндотермических реакций. Выбранная температура процесса (не выше 1200 °C) гарантированно позволяет разрушать токсичные компоненты и снизить возможность образования трудноулавливаемых оксидов азота. В высокоэффективном керамическом теплообменнике на практике реализован принцип «закалки газового потока» и организована эффективная рекуперация тепла. Конечными продуктами процесса высокотемпературной нейтрализации отходов являются CO_2, H_2O, N_2 и смесь кислых газов HCl, HF, SO_2, SO_3,

которые легко улавливаются скрубберами с использованием отработанных технологий;

4.6. Сравнительная оценка основных свойств керамики

Для оценки предложенного подхода и перспектив внедрения керамических изделий, созданных прямым оксидированием или нитридизацией металлических заготовок, проведено сравнение основных свойств керамики (плотность, прочность, пористость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, коррозионная устойчивость в агрессивных средах, в окислительных и восстановительных газовых смесях) создаваемой предлагаемым методом с керамикой, создаваемой традиционными керамическими технологиями. Из анализа литературных источников видно, что основные технологии оксидной и нитридной керамики в настоящее время базируются на процессе компактирования и спекания порошков с использованием различных способов активации процесса. Известные технологии консолидации порошков позволяют создавать керамику с предельными механическими свойствами. Из приведенных данных видно, что синтезированная разными способами керамика на основе нитрида титана (табл. 4.4), нитрида циркония (табл. 4.5) и конструкционная керамика на основе оксидных систем (табл. 4.6, 4.7) мало отличается по своим физическим и механическим свойствам. Таким образом, в определенных направлениях техники метод, основанный на контролируемом одностадийном процессе полного оксидирования и нитридизации металлов, может являться альтернативой классическим порошковым технологиям. Этим способом созданы керамические изделия сложной формы: сотовые блоки с разным направлением каналов, волокнистые фильтры, изделия на основе труднокомпактируемых порошков таких, как нитриды.

Таблица 4.4. Свойства керамики TiN_x.

Метод получения	Плотность г/см^3	Размер зерна (nm)	Относительная плотность %	Температура синтеза ^{o}C	Модуль Юнга GPa	HV, GPa	Ссылка

Микроволновое спекание (МВС)	4,21 4,75 5,02 5,24 5,35	75 110 120 170 94	78 88 93 97 99	1000 1130 1230 1300 1180/1100	-- -- -- 433 511	-- -- -- 19.5±0.6 22.1±0.2	[49; 50; 85]
Свободное спекание (СвС)	4.86 5.13 5.18 5.23 5.29	165 210 230 240 270	90 95 96 97 98	1305 1355 1420 1400 1500	-- -- -- 346 431	-- -- 17.8±1.2 18.2±1.2 19.8 ±1.2	[38; 83; 88]
Горячее прессование (ГП)	5,18 5,18 5,38	3000-25000 3100 2-7	96 96 99,6	2000 1850 1800	550 530 432	20.6±0.1 11.7±0.4 15,6	[86; 87]
СПС	5.28 5.31	150-200 180-350	97 99	1200 1600	385±10 430±10	20.0 12.0-19.0	[92; 241; 242]
Окислительное конструирование (ОК)	5.41 5.41 5.41	3–400 3-400 3-400	99.4 99.4 99.4	1500 1700 2000	439 452 431	22.54±170 25.09±98 19.42±51	[203; 204]

Таблица 4.5. Свойства керамики ZrN_x.

Метод получения	Плотность г/см^3	Размер зерна (nm)	Относительная плотность %	Температура синтеза ^{o}C	Модуль Юнга GPa	HV, GPa	Ссылка
Высоковольтное разрядное спекание (ВЭИК)	6,45 6,61	5-12 6-18	90,1 93,3	1700 1800	331,3±19 342,3±19	13.4±1,1 16.3±1,2	[243; 244]
Спекание в аргоне (ССп)	6,56 6,40	15-25 15-25	92,5 90,2	1650 1700	332,0±19 378,0±14	10.6±1,2 10,0±1,2	[38]
Горячее прессование (ГП)	7,02 7,05 6,77	5 60 70	99,0 >99 95.5	2500 1950 1750	-- 382,0±14 380,0±12	-- 14,8±0,5 14,3±0,5	[42; 84]
Искровое плазменное спекание (СПС)	5,81 6,91 6,47 6,96	10-20 23 10-20 35	82,2 97,5 91,3 98,1	1500 1600 1700 1700	-- 399,3±23 -- 422,6±16	-- 15,8±1,5 -- 15,9±1,5	[39; 243]
Окислительное конструирование	7,05 7,05	15-900 3-500	99,4 99,4	2400 1500 тв р-р	320-470 70-240	26-36 4-16	[201; 245]

(ОК)							

Свойства керамических конструкционных материалов, созданных разными способами консолидации порошков, приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.6. Свойства керамики на основе диоксида титана модификации рутил (TiO_2).

Метод получения	Плотность г/см^3	Размер зерна (nm)	Относительная плотность %	Температура синтеза ^oC	Модуль Юнга GPa	HV, GPa	Ссылка
Высоковольтное разрядное спекание (ВЭИК)	3,75±0,05	1,0-3,0	93,3	800-1000		16.3±1,2	[246]
Спекание на воздухе	3,73 3,75±0,05	2,5-3,0 1,0-3,0	90,0 93,2	1350 1300		9,0.±1,1 9,7,0±1,0	[247]
Горячее прессование (ГП)			93,5-94,5	200			[248]
Искровое плазменное спекание (СПС)	3,20	1,0-2,5	90,0	1300		16.3±1,2	[249–251]
Окислительное конструирование (ОК)	4,2		99,2		7,6		[10; 159]

Таблица 4.7. Свойства керамики на основе оксида железа модификации гематит (Fe_2O_3)

Метод получения	Плотность г/см^3	Размер зерна (nm)	Относительная плотность %	Температура синтеза ^oC	Модуль Юнга GPa	HV, GPa	Ссылка
Высоковольтное разрядное спекание (ВЭИК)	-	-	-	-	-	-	
Спекание на воздухе)	2,02 3,87	- 110-120	95 93-94	1350 1700			[252; 253]

Горячее прессование (ГП)	-	-	-	-	-	-	
Искровое плазменное спекание (СПС)	3,93 4,21 4,45	80±6,2 102±9,5 110±15	до 99,995	300 325 350			[254–256]
Окислительное конструирование (ОК)	4,4		80,8		6,9		[10]

Таблица 4.8. Свойства керамики, созданной окислительным конструированием и кордиерита.

Свойства	Гематит	Рутил	Кордиерит	Ссылка
T_m °C	1565	1857	1465	[10; 245]
α, 10^{-6}/°C	7-10	9.4	0.6	
λ, В/м · °C	3	4-9	0.7-1.0	
E, ГПа	6.9	7.6	19-26	
S_m, МПа	69	145	21-41	
v	0.33	0.28	0.25	
$A=\alpha E/(1-v)$, кПа/°C	72-103	99	15-21	
$R= S_m \lambda/A$, В/м	1.8-2.6	5.8-13.2	1.0-1.9	
R´	0.6-2.6	3.0-13.2	1.0-1.9	
d, г/см^3	4.4	4.2	1.75-1.90	
$УТ$, Дж/г · °C	0.7	0.8	1.1	

Примечание. T_m – температура (точка) плавления; α – коэффициент температурного расширения; λ – температурная проводимость; E – модуль Юнга; S_m – максимальная прочность стенки (матеиала) на растяение; v – отношение Пуассона; A – градиент температурного стресса (напряжения); R – параметр сопротивления к температурному шоку; R´ – относительное (к кордиериту) значение R; d – плотность (кажующаяся) материала; $УТ$ – удельная теплоемкость.

Образцы керамических изделий подвергали комплексу исследований, позволяющих оценить их технические характеристики. Особое внимание уделяли соответствию геометрических размеров, изготавливаемых образцов

размерам их серийных аналогов, определению гидравлического сопротивления и газовой проницаемости, а также оценки динамической прочности керамических блоков. Были изготовлены аналоги серийных образцов керамических изделий в соответствии с протоколами EMITEC и 3M. Сотовые керамические блоки на основе гематита и рутила с прямыми и пересекающимися каналами, покрытые γ-оксидом алюминия с нанесеным катализатором металлов платиновой группы были испытаны в нейтрализаторах выхлопных газов автомобилей WolksVagen модели «жук» и «гольф», а также на отечественном автомобиле Газель. Блоки с пересекающимися каналами испытывали в установках системы вытяжной вентиляции кафе и ресторанов, снабженной высокотемпературным блоком дезодорации воздуха, отводимого из кухонного помещения.

Керамические волокнистые фильтры, изготовленные в соответствии с заявкой фирмы 3M, испытывали на фильтрующую способность и возможность их очистки обратным пульсом. По результатам испытаний изготовлена серия гематитных фильтров, по фильтрующих свойствам превзошедшие действующий промышленный образец (рис. 4.42). Результаты испытаний отражены в отчетах заказчиков 3M и EMITEC [257-260]

Рис. 4.42. Виды образцов, предоставленных на испытания.

ВЫВОДЫ

Керамика, синтезированная прямым оксидированием или нитридизацией металлических заготовок, обладает высокой устойчивостью к химической коррозии: воздействию соединений серы, щелочных металлов, водяного пара, кислых, щелочных атмосфера (HCl, HF, SO_2, SO_3, NH_3) и окислительно-восстановительных средах при высоких температурах;

Химическая модификация поверхности керамики позволяет прогнозировать и создавать активные функциональные изделия, обладающие заданными свойствами: газовой проницаемостью, электропроводностью, фотокаталитической активностью;

Контролируемым оксидированием сплавов Ni/Fe разного состава синтезирована плотная токопроводящая керамика с высокой концентрацией шпинельных фаз. Инертные аноды на основе железоникелевой шпинели показали высокую устойчивость в криолито-глиноземном расплаве при поддержании оптимальных параметров электролиза;

На основе комбинации керамических (рутил) и металлокерамических (Ni/бунзенит) сотовых изделий созданы устройства экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, внедрением которых решена проблема образования зон резкого охлаждения или низкотемпературных коридоров, организована эффективная рекуперация тепла и нейтрализация токсичных компонентов отходящих газов без достижения экстремально высоких температур и использования катализаторов;

Оксидированием заготовок, состоящих из комбинации металлических волокон и порошков оксидов, созданы высокоэффективные волокнистые керамические фильтры для очистки горячих газов от твердых примесей на фильтрующем гарнисажном слое;

5. Обсуждение результатов

На основе положения о возможности создания керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок любой

формы в одном технологическом процессе созданы керамические изделия на основе оксидов железа, никеля, меди, алюминия, нитридов металлов подгрупп титана и ванадия и шпинелей на основе оксидированных твердых растворов магния и алюминия, железа и никеля.

Формирование структуры керамики оксидированием заготовок из железа, меди, никеля, алюминия, твердых растворов металлов и азотированием металлов подгрупп титана и ванадия протекает в полистадийном процессе в соответствии с химическим сродством каждого металла к газу-окислителю и заканчивается образованием наиболее термодинамически устойчивых стехиометрических соединений.

Полистадийность процесса формирования керамики проявляется в кинетике процесса, изменении элементного состава и структуры с учетом особенностей заготовок. Для процессов оксидирования титана и азотирования титана, циркония и гафния двухстадийность кинетики отражает стадии образования твердого раствора и его полного превращения в соединения стехиометрического состава. Для процесса оксидирования толстостенных заготовок из титана установлено влияние объема на количество оксида, образующегося на единицу площади поверхности. Форма оксидируемого образца определяет количество оксида, образовавшегося на каждой поверхности заготовки.

Образование керамики происходит в результате полистадийного процесса оксидирования или нитридизации металлических заготовок. Наследственность процесса проявляется в последовательном формировании керамических слоев, текстура которых согласуется с текстурой исходных образцов металла и является следствием процесса эндотаксии оксида или нитрида относительно твердого раствора газа-окислителя в металле. Последовательное формирование керамических слоев позволяет проводить процесс оксидирования или нитридизации при температурах выше перитектической реакции с образованием жидкой фазы металла или твердого раствора в соответствии с диаграммой состояния системы. До температуры

перитектической реакции ориентированный рост керамики происходит по хемоэпитиксиальному за счет диффузии газа-окислителя через образующийся слой химического соединения. Если температура процесса превышает температуру плавления металла, образование химического соединения протекает опять же по хемоэпитаксиальному механизму как в расплаве, так и на поверхности образовавшегося внешнего слоя тугоплавкого вещества, удерживающего расплавленный металл внутри объема.

Формирование керамики прямым оксидированием или нитридизацией металлов контролируется диффузией на большие расстояния. Эффект различия коэффициентов диффузии металла и окислителя проявляется в изменении формы и в формировании заданного размера конечного продукта. Следствием различия парциальных коэффициентов диффузии на большое расстояние атомов металла и окислителя является образование свободного объема, величина которого контролируется парциальными коэффициентами диффузии компонентов процесса.

Результатом данной работы стала разработка подхода, сочетающего возможности аддитивных технологий с простотой формования исходной заготовки. Предложен способ синтеза керамики на основе полного оксидирования или нитридизации металлов, установлены физико-химические закономерности и механизмы последовательно протекающих процессов взаимодействия металлических элементов заготовки с газами-окислителями, установлен эффект различия коэффициентов диффузии металла и окислителя в изменении формы и в формировании заданного размера конечного продукта. Дана сравнительная оценка основных свойств керамики (плотность, прочность, пористость, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, коррозионная устойчивость в агрессивных средах, в окислительных и восстановительных газовых смесях) создаваемой предлагаемым методом с керамикой, создаваемой традиционной керамической технологией. Научные разработки реализованы в устройствах экологического обеспечения высокотемпературной утилизации горючих твердых отходов, каталитической

и термической очистки газов от примесей на основе ячеистых сотовых блоков с большим (до 1000 отв/кв. дюйм) количеством рабочих каналов с развитой и модифицированной каталитически активной поверхностью, в перспективном тепловыделяющем элементе для высокотемпературного газового реактора, нерасходуемом электроде для выплавки алюминия на основе железоникелевой шпинели, высокопроизводительных керамических волокнистых фильтрах для очистки горячих газов.

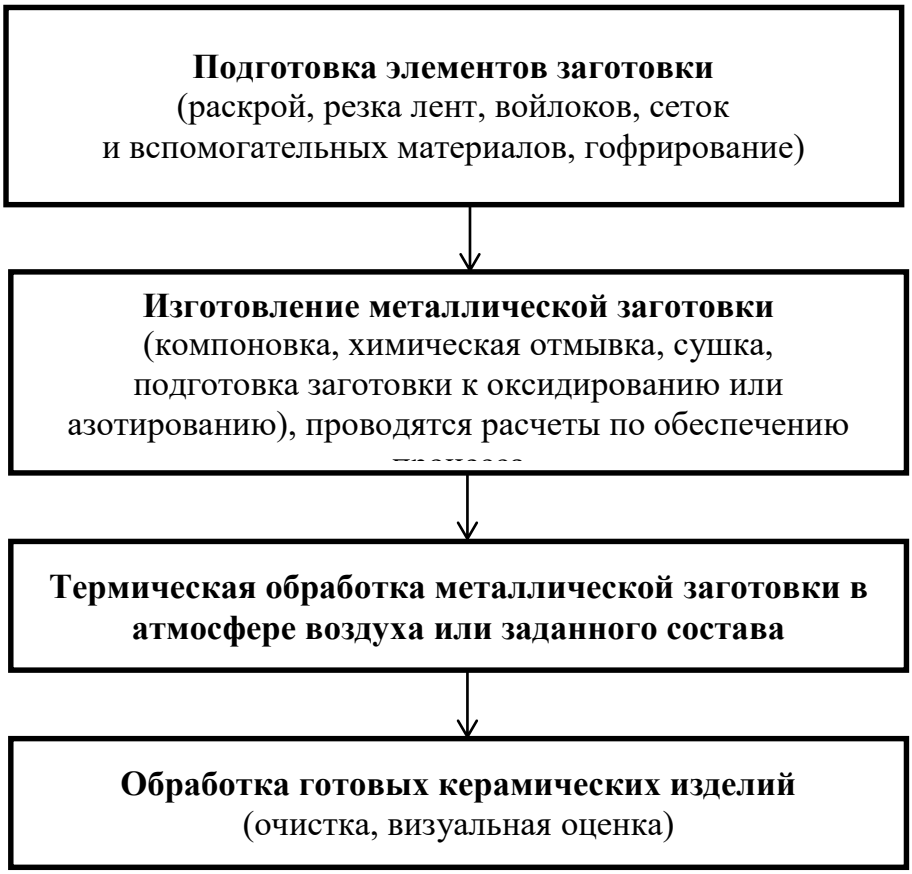
Разработан эскизный проект основных этапов технологического процесса синтеза керамических изделий сложной конфигурации на основе оксидов и нитридов металлов и сплавов. Процесс создания керамических изделий прямым оксидированием или нитридизацией металлических заготовок включает четыре этапа:

на *первом этапе* идет подготовка к изготовлению заготовки, включающая резку металла и его гофрирование, изготовление шаблонов для косого гофрирования, раскрой сеток и войлоков с предохранением сеток от расплетения. На этапе подготовки изготавливаются защитные асбестовые ленты, покрытые слоем инертных оксидов, рассеиваются на фракции порошки.

на *втором этапе* формируются и подготавливаются к окислению ленточные и войлочные преформы. Готовые заготовки отмываются от масла, покрываются защитными слоями инертных материалов, высушиваются и помещаются в обечайки. Дополнительно, поверхности элементов металлических заготовок могут подвергаться дополнительной глубокой очистке травлением. При необходимости проводится предварительное диффузионное сваривание заготовок. Производится расчет состава и количества, скорости подачи газов (окислителей и инертных) в реакционной атмосфере.

на *третьем этапе* подготовленные заготовки располагают в термокамере печи, с максимально возможной загрузкой, обеспечивают постоянный доступ газа-окислителя к ее элементам, выбирают температурный режим.

На *четвертом этапе* готовые керамические изделия очищают от остатков защитных покрытий, обмеряют, взвешивают, проверяют полноту протекания процесса оксидирования или азотирования и соответствие заданным параметрам. Отбракованные изделия идут на получение порошков оксидов/нитридов и на образцы для исследований.



6. Выводы

- Разработаны физико-химические основы и предложена технология изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы;

- Установлено, что образование керамики происходит в результате полистадийного процесса оксидирования или нитридизации металлических заготовок, контролируемого парциальными коэффициентами диффузии компонентов процесса;

- Показано, что формирование структуры керамики в полистадийном процессе оксидирования сплавов протекает в соответствии с химическим сродством каждого металла в сплаве к газу-окислителю;

- Выявлено, что образование свободного объема является следствием различия парциальных коэффициентов диффузии на большое расстояние атомов металла и окислителя;

- Доказано, что двухстадийность кинетики отражает стадии образования твердого раствора и его полного превращения в соединения стехиометрического состава;

- Установлено, что наследственность процесса проявляется в последовательном формировании керамических слоев, текстура которых согласуется с текстурой исходных образцов металла и является следствием процесса эндотаксии оксида или нитрида относительно твердого раствора газа-окислителя в металле.

7. Список литературы

1. Carter C.B., Norton M.G. Ceramic Materials: Science and Engineering. Ceramic Materials – Springer New York, 2013. – 766 p.

2. Балкевич В.Л. Техническая керамика: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. втузов. Техническая керамика. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Стройиздат, 1984. – 256 с.

3. Кинджери У.Д., Рабухин А.И., Яновский В.К., Будников П.П., Полубояринов Д.Н. Введение в керамику. – Москва: Стройиздат, 1964. – 534 с.

4. Хасанов О.Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий: учебное пособие для студентов высших учебных заведений «Материаловедение и технологии материалов»: электронное издание: Нанотехнологии. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. – Москва: Бином. Лаб. знаний, 2013. – 268 с.

5. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. – Москва: Металлургия, 1991. – 207 с.

6. Lannutti J.J. Characterization and Control of Compact Microstructure//MRS Bulletin, 1997, Vol. 22, No. 12, P. 38-44.

7. Weertman J.R., Farker D., Kung H., Mayo M., Mitra R., Van Swygenhoven H. Structure and Mechanical Behavior of Bulk Nanocrystalline Materials | MRS Bulletin | Cambridge Core. 1999. V.24, Iss.2, P.44-53.

8. Alymov M., Pervukhin L., Rogachev A., Pervukhina O., Saikov I. Combination of SHS and shock wave compacting for production of composite materials//Letters on Materials, 2014, T. 4, C. 153-158.

9. Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Захаров А.И., Колесникова С.М., Закоржевский В.В. Получение керамики на основе порошков нитрида кремния методом СВС//Успехи в химии и химической технологии, 2007, Т. 21, N 7 (75), С. 70-72.

10. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Буслаев Ю.А. Окислительное конструирование тонкостенной керамики//Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук", 2001. – Т. 378. – С. 492-499.

11. Полубояринов Д.Н., Бакунов В.С. Практикум по технологии керамики и огнеупоров: Для хим.-технол. специальностей вузов. – Москва: Стройиздат, 1972. – 351 с.

12. Ginsberg D.M. Physical Properties Of High Temperature Superconductors I. – World Scientific, 1998. – 528 p.

13. Августиник А.И. Керамика. – 2-е изд., перераб. и доп. – Ленинград: Стройиздат, Ленингр. отд-ние, 1975. – 591 с.

14. Ginsberg D.M. Physical Properties of High Temperature Superconductors II – World Scientific, 1990. – 720 p.

15. Смирнов В.В., Баринов С.М., Иевлев В.М., Ферро Д., Федотов А.Ю. Кальций-фосфатный костный цемент//Перспективные материалы, 2008, N 1, С. 26-30.

16. Лукин Е.С., Макаров Н.А., Козлов А.И., Попова Н.А., Кутейникова А.Л., Ануфриева Е.В., Вартанян М.А., Козлов И.А., Сафина М.Н., Нагаюк И.И., Горелик Е.И., Сабурина И.Н., Муравьев Э.Н. Современная оксидная

керамика и области ее применения//Конструкции Из Композиционных Материалов, 2007, N 1, 3-14.

17. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция, М.: Наука, 2005. 205 с.

18. Кубарев О.Л., Комлев В.С., Майтц М., Баринов С.М. Биоактивная композиционная керамика в системе гидроксиапатит трикальцийфосфат//Доклады Академии наук. – 2007. – Т. 413. – С. 360-362.

19. Жуковский В.М., Емельянова Ю.В., Шафигина Р.Р., Петрова С.А., Зайнуллина В.М., Буянова Е.С. Оксидная керамика BIMEVOX: проводимость, структура, химическая связь//Электрохимия, 2007, Т. 43, Оксидная керамика BIMEVOX, N 4, С. 466-471.

20. Ситников А.И., Тельнова Г.Б., Шворнева Л.И., Федотов А.Ю., Солнцев К.А. Исследование термомеханических свойств керамики на основе полиалюмината натрия со структурой Na-β’’-глинозема//Новые огнеупоры, 2012, N 9, С. 37-43.

21. Майдукова Т.П. Окись алюминия// Энциклопедия неорганических материалов. Т. 2. – Киев: Гл. ред. Укр. сов. энциклопедии, 1977. – 106 с.

22. Morrell R. Handbook of Properties of Technical and Engineering Ceramics. Part 2: Data Reviews. Section I: High-Alumina Ceramics//Her Majesty’s Stationery Office, 1987, С. 255.

23. Солнцев К.А., Шусторович Е.М., Чернявский А.С., Дуденков И.В. Окислительное конструирование тонкостенной керамики (ОКТК) выше температуры плавления металла: получение оксидных волокон из волокна Al и его сплава//Доклады Академии наук, Т. 385, N 3, С. 372-377.

24. Кортов В.С., Никифоров С.В., Моисейкин Е.В., Вохминцев А.С., Симанов А.Г. Люминесцентные и дозиметрические свойства наноструктурной керамики на основе оксида алюминия//Физика твердого тела, 2013, Т. 55, N 10, С. 1973-1978.

25. Drygaś M., Czosnek C., Paine R.T., Janik J.F. Two-stage aerosol synthesis of titanium nitride TiN and titanium oxynitride TiO x N y nanopowders of spherical particle morphology//Chemistry of materials, 2006, T. 18, N 13, C. 3122-3129.

26. Anuradha T. V, Ranganathan S. Synthesis of Mesoporous Materials Based on Titanium (Iv) O and Titanium Nitride Experimental , Results & Discussion//Science, 1999, T. 12, N 99, C. 1063-1069.

27. Li J.Y., Sun Y., Tan Y., Xu F.M., Shi X.L., Ren N. Zirconium nitride (ZrN) fibers prepared by carbothermal reduction and nitridation of electrospun PVP/zirconium oxychloride composite fibers//Chemical Engineering Journal, 2008, T. 144, N 1, C. 149-152.

28. Balogun M.-S., Yu M., Li C., Zhai T., Liu Y., Lu X., Tong Y. Facile synthesis of titanium nitride nanowires on carbon fabric for flexible and high-rate lithium ion batteries//Journal of Materials Chemistry A, 2014, T. 2, N 28, C. 10825-10829.

29. Dong S., Chen X., Gu L., Zhou X., Xu H., Wang H., Liu Z., Han P., Yao J., Wang L., Cui G., Chen L. Facile Preparation of Mesoporous Titanium Nitride Microspheres for Electrochemical Energy Storage//ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, T. 3, N 1, C. 93-98.

30. Huang Y., Gu Y., Zheng M., Xu Z., Zeng W., Liu Y. Synthesis of nanocrystalline titanium nitride by reacting titanium dioxide with sodium amide//Materials letters, 2007, T. 61, N 4-5, C. 1056-1059.

31. Dong Y., Wu Y., Liu M., Li J. Electrocatalysis on Shape-Controlled Titanium Nitride Nanocrystals for the Oxygen Reduction Reaction//ChemSusChem, 2013, T. 6, N 10, C. 2016-2021.

32. Chen L., Gu Y., Shi L., Ma J., Yang Z., Qian Y. A room-temperature synthesis of titanium nitride hollow spheres//Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2004, T. 4, N 7, C. 896-898.

33. Elger G.W., Traut D.E., Slavens G.J., Gerdemann S.J. Preparation of submicron titanium nitride powder by vapor-phase reactions//Metallurgical Transactions B, 1989, T. 20, C. 493-497.

34. Li J., Gao L., Sun J., Zhang Q., Guo J., Yan D. Synthesis of nanocrystalline titanium nitride powders by direct nitridation of titanium oxide//Journal of the American Ceramic Society, 2001, T. 84, N 12, C. 3045-3047.

35. Yang Z.-L., Liu Z.-G., Ouyang J.-H., Zhou Y., Wang Y.-J., Sloof W.G. Synthesis route and mechanical properties of reactive hot pressed TiN–TiB2 ceramics//International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, T. 41, C. 54-59.

36. Bläß U.W., Barsukova T., Schwarz M.R., Köhler A., Schimpf C., Petrusha I.A., Mühle U., Rafaja D., Kroke E. Bulk titanium nitride ceramics–significant enhancement of hardness by silicon nitride addition, nanostructuring and high pressure sintering//Journal of the European Ceramic Society, 2015, T. 35, N 10, C. 2733-2744.

37. Gong C., Zhang J., Yan C., Cheng X., Zhang J., Yu L., Jin Z., Zhang Z. Synthesis and microwave electromagnetic properties of nanosized titanium nitride//Journal of Materials Chemistry, 2012, T. 22, N 8, C. 3370-3376.

38. Xue J.X., Liu H.T., Tang Y., Xu C.M., Zhang G.J. Effect of sintering atmosphere on the densification behavior of hot pressed TiN ceramics//Ceramics International, 2013, T. 39, N 7, C. 8531-8535.

39. Adachi J., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. Porosity influence on the mechanical properties of polycrystalline zirconium nitride ceramics//Journal of nuclear materials, 2006, T. 358, N 2-3, C. 106-110.

40. Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review//Advances in Applied Ceramics, 2016, T. 115, Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics, N 5, C. 294-307.

41. Arai Y., Nakajima K. Preparation and characterization of PuN pellets containing ZrN and TiN//Journal of Nuclear Materials, 2000, T. 281, N 2-3, C. 244-247.

42. Park S., Han I., Lee H., Huh S., Park W. Microstructural evolution and grain morphology of ZrN pellets//Metals and Materials International, 2009, T. 15, C. 187-192.

43. Ryu H.J., Lee Y.W., Cha S.I., Hong S.H. Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering//Journal of nuclear materials, 2006, T. 352, N 1-3, C. 341-348.

44. Streit M., Ingold F., Pouchon M., Gauckler L.J., Ottaviani J.-P. Zirconium nitride as inert matrix for fast systems//Journal of Nuclear Materials, 2003, T. 319, C. 51-58.

45. Wheeler K., Peralta P., Parra M., McClellan K., Dunwoody J., Egeland G. Effect of sintering conditions on the microstructure and mechanical properties of ZrN as a surrogate for actinide nitride fuels//Journal of nuclear materials, 2007, T. 366, N 3, C. 306-316.

46. Hollmer T. Manufacturing methods for (U-Zr) N-fuels. - 2011.

47. Гегузин Я.Е. Физика спекания. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Наука, 1984. – 311 с.

48. Ragulya A.V. Consolidation of ceramic nanopowders//Advances in Applied Ceramics, 2008, T. 107, N 3, C. 118-134.

49. Demirskyi D., Ragulya A. Low-temperature microwave sintering of TiN–SiC nanocomposites//Journal of Materials Science, 2012, T. 47, N 8, C. 3741-3745.

50. Demirskyi D., Agrawal D., Ragulya A. Comparisons of grain size-density trajectory during microwave and conventional sintering of titanium nitride//Journal of alloys and compounds, 2013, T. 581, C. 498-501.

51. Августиник А.И., Запорожец А.С.,ред. Методы исследования и контроля в производстве фарфора и фаянса. – Москва: Легкая индустрия, 1971. – 431 с.

52. Гузман И.Я.,ред. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по специальности «Хим. технология тугоплав. неметал. и силикат. материалов». Химическая технология керамики. – Москва: Стройматериалы, 2003. – 493 с.

53. Штефан Г.Е. Технология строительной керамики: учеб. пособие. Технология строительной керамики. – Липецк: ЛГТУ, 2005. – 118 с.

54. Канаев В.К. Новая технология строительной керамики : Наука - строит. пр-ву. – Москва: Стройиздат, 1990. – 263 с.

55. Кошляк Л.Л., Калиновский В.В. Производство изделий строительной керамики. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высш. шк, 1990. – 206 с.

56. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – Москва: Наука, 1993. – 185 с.

57. Ситников С.А. Разработка стойких к ионной эрозии материалов на основе нитрида кремния для разрядных камер электроракетных двигателей : автореф. дисс. к.т.н. – ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», 2017.

58. Guo X. B. Gel casting of high strength ceramics, Diploma work No. 75/2011 at Department of Materials and Manufacturing Technology CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Göteborg, Sweden.

59. Wei N., Guan Y., Wu H., Lu Z., Chen X., Zhao Y., Qi J., Lu T., Zhang W., Ma B. Fabrication of Yb 3+-doped YAG transparent ceramics by aqueous gelcasting//Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, T. 77, C. 211-217.

60. Zhuang M., Wang M., Zhao Y., Zheng B., Guo A., Liu J. Fabrication and high-temperature properties of Y-TZP ceramic helical springs by a gel-casting process//Ceramics International, 2015, T. 41, N 4, C. 5421-5428.

61. Parfenov V.A., Mironov V.A., Koudan E.V., Nezhurina E.K., Karalkin P.A., Pereira F.D., Petrov S.V., Krokhmal A.A., Aydemir T., Vakhrushev I.V. Fabrication of calcium phosphate 3D scaffolds for bone repair using magnetic levitational assembly//Scientific Reports, 2020, T. 10, N 1, C. 1-11.

62. Komlev V.S., Popov V.K., Mironov A.V., Fedotov A.Y., Teterina A.Y., Smirnov I.V., Bozo I.Y., Rybko V.A., Deev R.V. 3D printing of octacalcium phosphate bone substitutes//Frontiers in bioengineering and biotechnology, 2015, T. 3, C. 81.

63. Keramat E., Hashemi B. Modelling and optimizing the liquid phase sintering of alumina/CaO–SiO2–Al2O3 ceramics using response surface methodology//Ceramics International, 2021, T. 47, N 3, C. 3159-3172.

64. Jung Y.-S., Lee J.-H., Lee J.H., Kim D.-Y. Liquid-phase redistribution during sintering of 8 mol% yttria-stabilized zirconia//Journal of the European Ceramic Society, 2003, T. 23, N 3, C. 499-503.

65. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий/publisher: Лаборатория знаний. – Томский политехнический универсситет, 2008. – 212 с.

66. Nieh T.G., Wadsworth J., Wakai F. Recent advances in superplastic ceramics and ceramic composites//International Materials Reviews, 1991, T. 36, N 1, C. 146-161.

67. Ковальченко М.С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. – Киев: Наук. думка, 1980. – 238 с.

68. Лукин Е.С., Попова Н.А., Павлюкова Л.Т., Санникова С.Н. Применение нанопорошков оксидов и их композиций в технологии керамики//Конструкции из композиционных материалов, 2014, N 3, С. 28-32.

69. Loh N.L., Sia K.Y. An overview of hot isostatic pressing//Journal of Materials Processing Technology, 1992, T. 30, N 1, C. 45-65.

70. Popescu I.N., Vidu R. Densification mechanism, elastic-plastic deformations and stress-strain relations of compacted metal-ceramic powder mixtures//Scientific Bulletin of'Valahia'University. Materials & Mechanics, 2018, T. 16, N 14.

71. Rosiński M., Kruszewski M.J., Michalski A., Fortuna-Zaleśna E., Ciupiński \Lukasz, Kurzyd\lowski K.J. W/steel joint fabrication using the pulse plasma sintering (PPS) method//Fusion engineering and design, 2011, T. 86, N 9-11, C. 2573-2576.

72. Анисимов А.Г., Мали В.И. Исследование возможности электроимпульсного спекания порошковых наноструктурных композитов//Физика горения и взрыва, 2010, T. 46, N 2, C. 237-241.

73. Grasso S., Sakka Y., Maizza G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906–2008//Science and Technology of Advanced Materials, 2009, Is. 10, P. 1–24.

74. Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering//Materials Science and Engineering: R: Reports, 2009, T. 63, N 4-6, C. 127-287.

75. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез//Физическая химия: современные проблемы, 1983, С. 6-45.

76. Мержанов А.Г., Нересеян М.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных материалов//Журн.Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева., 1990, Т. 35, N 6, С. 700-707.

77. Munir Z.A. The synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods// Am. Ceram. Soc. Bull., 1988, T. 6, N 1, C. 1-23.

78. Yang R., Zhu C., Wei Q., Du Z. Investigations on structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of TiN, Ti_2N and Ti_3N_2 under high pressure by first-principles//Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2016, T. 98, C. 10-19. doi 10.1016/j.jpcs.2016.05.012.

79. Pshenichnaya O.V., Kuzenkova M.A., Kislyi P.S. Effect of powder particle size on the sintering of zirconium nitride//Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1979, T. 18, C. 882-887. doi 10.1007/BF00815647.

80. Alexandre N., Desmaison-Brut M., Valin F., Boncoeur M. Mechanical properties of hot isostatically pressed zirconium nitride materials//Journal of Materials Science, 1993, T. 28, N 9, C. 2385-2390. doi 10.1007/BF01151669.

81. Carmalt C.J., Newport A., Parkin I.P., Mountford P., Sealey A.J., Dubberley S.R. Synthesis of TiN thin films from titanium imido complexes//Journal of Materials Chemistry, 2003, T. 13, N 1, C. 84-87.

82. Tang Y., Zhang G.-J., Xue J.-X., Wang X.-G., Xu C.-M., Huang X. Densification and mechanical properties of hot-pressed ZrN ceramics doped with Zr or Ti//Journal of the European Ceramic Society, 2013, T. 33, N 7, C. 1363-1371.

83. El-Eskandarany M.S., Ashour A.H. Mechanically induced gas–solid reaction for the synthesis of nanocrystalline ZrN powders and their subsequent

consolidations//Journal of alloys and compounds, 2000, T. 313, N 1-2, C. 224-234.

84. Pshenichnaya O.V., Kuzenkova M.A., Kislii P.S. Sintering of zirconium nitride in vacuum and nitrogen//Porosh. Metall., Akad. Nauk Ukr. SSR;(Ukrainian SSR), 1975, T. 12.

85. Zgalat-Lozynskyy O., Ragulya A. Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder//Nanoscale Research Letters, 2016, T. 11, N 1, C. 1-9.

86. Petrykina R.Y., Shvedova L.K. Hot pressing of transition metal nitrides and their properties//Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1972, T. 11, C. 276-279.

87. Moriyama M., Kamata K., Kobayashi Y. Mechanical and Electrical Properties of Hot-Pressed TiN Ceramics without Additives//Journal of the Ceramic Society of Japan, 1990, T. 99, N 1148, C. 286-291.

88. Кайдаш О.Н. Особенности структурных превращений при спекании нанодисперсного монофазного порошка нитрида титана плазмохимического синтеза//Сверхтвердые материалы, 2010. V. 4. P. 17–35.

89. Yamada T., Shimada M., Koizumi M. Fabrication of TiN by Hot Isostatic Pressing//Journal of the Ceramic Association, 1981, T. 89, N 1035, C. 621-625. doi 10.2109/jcersj1950.89.1035_621.

90. Opeka M.M., Talmy I.G., Wuchina E.J., Zaykoski J.A., Causey S.J. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds//Journal of the European ceramic Society, 1999, T. 19, N 13-14, C. 2405-2414. doi 10.1016/S0955-2219(99)00129-6.

91. Lee G., Olevsky E.A., Manière C., Maximenko A., Izhvanov O., Back C., McKittrick J. Effect of electric current on densification behavior of conductive ceramic powders consolidated by spark plasma sintering//Acta Materialia, 2018, T. 144, C. 524-533. doi 10.1016/j.actamat.2017.11.010.

92. Wang L., Jiang W., Chen L., Yang M., Zhu H. Consolidation of nano-sized TiN powders by spark plasma sintering//Journal of the American Ceramic Society, 2006, T. 89, N 7, C. 2364-2366. doi 10.1111/j.1551-2916.2006.01066.x.

93. Самсонов Г.В. Нитриды. – Киев: Наук. думка, 1969. – 377 с.

94. Herr W., Broszeit E. The influence of a heat treatment on the microstructure and mechanical properties of sputtered coatings//Surface and Coatings Technology, 1997, T. 97, N 1-3, C. 335-340.

95. Кузнецов К.Б. Синтез компактных нитридов титана, циркония, гафния : Диссертация. Кузнецов К.Б. – Москва. ИМЕТ РАН им. АА Байкова Российской Академии Наук, 2011.

96. Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. – мир, 1974.

97. Marin-Ayral R.M., Pascal C., Martinez F., Tedenac J.C. Simultaneous synthesis and densification of titanium nitride by high pressure combustion synthesis//Journal of the European Ceramic Society, 2000, T. 20, N 14-15, C. 2679-2684.

98. Владченко С., Харатьян С., Григорьев Ю.М., Мержанов А.Г. Кинетика и механизм высокотемпературного азотирования переходных металлов//Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. – Черноголовка, 1977. – С. 103-107.

99. Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М. Исследование азотирования циркониевых и ниобиевых проволок//Физика металлов и металловедение, 1975, T. 50, N 6, C. 204.

100. Владченко С., Григорьев Ю.М., Мержанов А.Г. Исследование высокотемпературного азотирования титана и циркония//Известия АН СССР. Металлы., 1979, T. 2, C. 186-192.

101. Strafford K.N., Towell J.M. The interaction of titanium and titanium alloys with nitrogen at elevated temperatures. I. The kinetics and mechanism of the titanium-nitrogen reaction//Oxidation of Metals, 1976, T. 10, C. 41-67.

102. Ursu I., Mihailescu I.N., Nanu L., Nistor L.C., Popescu M., Teodorescu V.S., Prokhorov A.M., Konov V.I., Uglov S.A., Ralchenko V.G. Nitridation of Ti

and Zr by multi-pulse TEA CO2 laser irradiation in liquid nitrogen//Journal of Physics D: Applied Physics, 1986, T. 19, N 7, C. 1183.

103. Lu F.-H., Jiang B.-F., Lo J.-L., Chan M.-H. Influences of oxygen impurity contained in nitrogen on the reaction of titanium with nitrogen//Journal of Materials Research, 2009, T. 24, N 7, C. 2400-2408.

104. Ursu I., Mihailescu I.N., Nistor L.C., Teodorescu V.S., Prokhorov A.M., Konov V.I., Uglov S.A. Multi-pulse laser nitridation of titanium, zirconium and hafnium in a nitrogen atmosphere containing oxygen//Journal of Physics D: Applied Physics, 1987, T. 20, N 11, C. 1519.

105. Torrisi L. Ion implantation and thermal nitridation of biocompatible titanium//Bio-Medical Materials and Engineering, 1996, T. 6, N 5, C. 379-388.

106. Lengauer W. Properties of bulk δ-TiN1-x prepared by nitrogen diffusion into titanium metal//Journal of alloys and compounds, 1992, T. 186, N 2, C. 293-307.

107. Бабашов В.Г., Ивахненко Ю.А., Варрик Н.М., Луговой А.А. Волокнистый градиентный керамический материал//Новости материаловедения. Наука и техника, 2017, N 2, С. 3-3.

108. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы//Минск: Навука и тэхника, 1991.

109. Максимов В.Г., Варрик Н.М. Высокотемпературная керамическая теплоизоляция (обзор)//Новости материаловедения. Наука и техника, 2015, N 6, С. 9-9.

110. Гаршин А.П., Кулик В.И., Матвеев С.А., Нилов А.С. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор)//Новые огнеупоры, 2017, N 4, С. 20-35. doi:10.17073/1683-4518-2017-4-20-35

111. Suganuma K., Nagatomo K. Fabrication of Al2O3 fiber preform with γ-Al2O3 powder binder for 6061 alloy matrix composites//Materials Science and Engineering: A, 1994, T. 188, N 1-2, C. 353-361.

112. Ivanov S.V., Vinnitsky D.M., Solntsev K.A., Kuznetsov N.T. Development of Boron - containg ceramic materials in the Soviet Union//Proceeding of Korea - USSR Joint symposium on ceramics 91 secl. – Korea, 1991.

113. Denis S., Friess M., Klatt E., Heidenreich B. Manufacture and Characterisation of OXIPOL Based on Different Oxide Fibres//High Temperature Ceramic Materials and Composites, 2010, С. 414-419.

114. Okamura K. Ceramics fibres from polymer precursors // Composites. 1987. Vol.18, N 2. P. 107-120

115. Rhodes 1 _W H. Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia//Journal of the American Ceramic Society, 1981, Т. 64, N 1, С. 19-22.

116. Архаров В.И., Горбунов К.М. Механизм взаимодействия металлов с газами. – Наука, 1964. с.24

117. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов: Пер. с англ. Высокотемпературное окисление металлов. – мир, 1969.

118. Кузнецов К.Б., Шокодько А.В., Ашмарин А.А., Огарков А.И., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Одностадийный процесс синтеза керамики на основе нитридов титана, циркония и гафния заданной формы.//Неорганические материалы, 2017, Т. 53, N 4, С. 422-426.

119. Park Y., Butt D.P. Composition dependence of the kinetics and mechanisms of thermal oxidation of titanium-tantalum alloys//Oxidation of Metals, 1999, Т. 51, N 5-6, С. 383-402.

120. Entchev P.B., Lagoudas D.C., Slattery J.C. Effects of non-planar geometries and volumetric expansion in the modeling of oxidation in titanium//International Journal of Engineering Science, 2001, Т. 39, N 6, С. 695-714.

121. Бокштейн Б.С., Бокштейн С.З., Жуховицкий А.А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах, 1974. 280 с.

122. Tamman G.Z. anorg. Chem. 1927. V. 160. p. 101.

123. Pilling N.B. The oxidation of metals at high temperature//J. Inst. Met., 1923, Т. 29, С. 529-582.

124. Эванс Ю.Р., Розенфельд И.Л. Коррозия и окисление металлов: (Теорет. основы и их практ. приложение) – Москва: Машгиз, 1962. – 856 с.

125. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. Ч. 1. 1952. 199 с.

126. Данков П.Д., Игнатов Д.В., Шишаков Н.А. Электронографические исследования окисных и гидроокисных пленок на металлах. Москва: Изд-во Акад. наук СССР, 1953. – 200 с.

127. Маскаева Л.Н., Федорова Е.А., Марков В.Ф. Технология тонких пленок и покрытий: учебное пособие для студентов вуза. обучающихся по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология». Технология тонких пленок и покрытий. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2019. 232 с.

128. Гончаров А.А., Добровольский А.Н., Костин Е.Г., Петрик И.С., Фролова Е.К. Оптические, структурные и фотокаталитические свойства наноразмерных пленок диоксида титана, осажденных в плазме магнетронного разряда//Журнал технической физики, 2014, Т. 84, N 6, С. 98-106.

129. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Феоктистов Н.А. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния//Физика твердого тела, 2014, Т. 56, N 8, С. 1457-1485.

130. Сахаров Ю.В., Ефимович Т.П., Жидик Ю.С. Технология синтеза и свойства пористых оксидных пленок//Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники, 2015, N 4 (38), С. 72-75.

131. Белоногов Е.К. Структурные и субструктурные изменения с ростом толщины конденсированных пленок неорганических материалов: Диссертация. Е.К. Белоногов. – Воронежский государственный технический университет, 2011.

132. Ашуркевич К.В., Николаенко И.А., Борисенко В.Е. Формирование и свойства фотокаталитически толстых пленок с диоксидом титана//Доклады

Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, 2012, N 6 (68), С. 50-55.

133. Wagner C. Beitrag zur theorie des anlaufvorgangs//Zeitschrift für physikalische Chemie, 1933, T. 21, N 1, C. 25-41.

134. Wagner C. Diffusion and high temperature oxidation of metals//Atom movements, 1951, T. 165.

135. Wallwork G.R., Jenkins A.E. Oxidation of Titanium, Zirconium, and Hafnium//Journal of The Electrochemical Society, 1959, Vol. 106, No. 1, P. 10.

136. Францевич И.Н., Войтович Р.Ф., Лавренко В.А. Высокотемпературное окисление металлов и сплавов [Электронный ресурс]. – Киев: Гостехиздат УССР, 1963. – 323 с.

137. Кубашевский О., Гопкинс Б.Э., Алексеев В.А. Окисление металлов и сплавов. – 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1965. – 428 с.

138. Бенар Ж., Мастерова М.Г., Цыпин М.И., Викторович Г.С.,ред. Окисление металлов. – Москва: Металлургия, 1968. – 2 с.

139. Дубровский В.Г., Цырлин Г.Э. Кинетика роста тонких пленок при зародышевом механизме формирования слоев//Физика и техника полупроводников, 2005, Т. 39, N 11, С. 1312-1319.

140. Pidgeon L.M., Alexander W.A. Kinetics of the oxidation of titanium//Canadian Journal of Research, 1950, T. 28, N 2, C. 60-72.

141. Waber J.T., Sturdy G.E., Wise E.N. The logarithmic growth law for the oxidation of titanium//Journal of the American Chemical Society, 1953, T. 75, N 9, C. 2269-2270.

142. Morton P.H., Baldwin W.M. The Sealing of Titanium in. Air.//Trans. Amer. Soc. Metals., 1952, N 44, C. 1004.

143. Jenkins A.E. J.Inst. Inst..1955-1956. V.84. №10. P. 1

144. Kofstad P., Hauffe K. Oxydation von titan//Materials and Corrosion, 1956, T. 7, N 11, C. 642-649.

145. Evans U.R. Rev. pure and appl. Chem. 1955. V.5.

146. Engell H.J. K. Hauffe u. B. Ilschker: Z. Elektrochem//Ber. Bunsenges. phys. Chem, 1954, T. 58, C. 478.

147. Бай А.С., Лайнер Д.И., Слесарева Е.Н., Цыпин М.И. Окисление титана и его сплавов//М.: Металлургия, 1970. 320 с.

148. Kofstad P., Hauffe K., Kjollesdal H. Investigation on the oxidation mechanism of titanium//Acta chem. scand, 1958, T. 12, N 2, C. 239-266.

149. Войтович Р.Ф., Головко Э.И. Высокотемпературное окисление титана и его сплавов//Киев: Наукова думка, 1984, 254 с.

150. Солнцев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Стецовский А.П. Особенности кинетики окисления титана при получении рутила окислительным конструированием тонкостенной керамики//Неорганические материалы, 2008, Т. 44, N 8, С. 969-975.

151. Солнцев К.А., Чернявский А.С., Шусторович Е.М., Стецовский А.П. Кинетика получения рутила окислением титана на воздухе при 850°С//Неорганические материалы, 2004, Т. 40, N 8, С. 950-954.

152. Стецовский А.П., Зуфман В.Ю., Солнцев К.А. Влияние температуры на кинетику формирования рутила, получаемого в процессе ОКТК//Сб. науч. тр. Междунар. конф.“Новые перспективные материалы и технологии их получения”. Т. 1. Волгоград: РПК “Политехник”. – 2004. – С. 143.

153. Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А., Зуфман В.Ю., Аладьев Н.А., Щворнева Л.И., Солнцев К.А. Закономерности формирования структуры С-слоя, образующегося при синтезе рутила в процессах высокотемпературного окисления массивных титановых преформ//Перспективные материалы, 2010, N 1, С. 5-9.

154. Солнцев К.А., Шашкеев К.А., Стецовский А.П. Механизм окисления титана на экспоненциальной стадии процесса окислительного конструирования тонкостенной керамики//Доклады Академии наук, 2008. – Т. 422. – С. 637-640.

155. Солнцев К.А., Шевцов С.В., Стецовский А.П., Шашкеев К.А. Явление бифуркации в процессах окислительного конструирования

тонкостенной керамики при высокотемпературном окислении массивных титановых преформ//Неорганические материалы, 2010, Т. 46, N 2, С. 217-222.

156. Шашкеев К.А. Построение математической модели физико-химических процессов высокотемпературного окисления титана: Диссертация. К.А. Шашкеев. – ИМЕТ РАН, 2010. – 102 с.

157. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. – МИСИС, 2005. 362 с.

158. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов, том 2: Научные статьи, 1958, Собрание избранных трудов, том 2.

159. Шевцов С.В. Структура, упругие и диэлектрические свойства оксидов титана, получаемых в процессе окислительного конструирования тонкостенной керамики : Диссертация. С.В. Шевцов. – ИМЕТ им. АА Байкова Российской Академии Наук, 2011.

160. Лайнер Д.И., Цыпин М.И. Изучение структуры титановой окалины в процессе ее образования. В сб. «Металловедение и обработка цветных металлов и сплавов», вып.20. Металлургиздат, 1961, с.42.

161. Jenkins A.E. A further study of the oxidation of titanium and its alloys at high temperatures//J. Inst. Metals, 1955, T. 84.

162. Haul R., Duembgen G. Self-Diffusion of Oxygen in Rutile Crystals//J. Phys. Chem. Solids, 1965, T. 26, N 1, C. 1-10.

163. Зуфман В.Ю., Шокодько А.В., Ковалев И.А., Ашмарин А.А., Огарков А.И., Овсянников Н.А., Климов А.А., Климаев С.Н., Кочанов Г.П., Шокодько Е.А., Чесноков А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Исследование газонасыщения титана и особенности формирования керамического слоя в рамках подхода окислительного конструирования.//Перспективные Материалы, 2019, N 5, С. 61-69.

164. Kovalev I.A., Petrov A.A., Ibragimova O.A., Shokod’ko A.V., Chernyavskii A.S., Goodilin E.A., Solntseva K.A., Tarasov A.B. New hierarchical

titania-based structures for photocatalysis//Mendeleev Communications, 2018, Т. 28, N 5, С. 541-542.

165. Шевцов С.В., Зуфман В.Ю., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Особенности микроструктуры монокристаллического титана после длительного окисления при температуре 875° С//Перспективные материалы, 2019, N 2, С. 61-67.

166. Ковалев И.А., Зуфман В.Ю., Шевцов С.В., Шашкеев К.А., Огарков А.И., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Микроструктура рутильной керамики, полученной с применением подходаокислительного конструирования//Перспективные материалы, 2015, N 6, С. 57-65.

167. Зуфман В.Ю., Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Ашмарин А.А., Овсянников Н.А., Дергунова Н.Н., Родионова С.К., Чернявский А.С., Солнцев К.А. В.Ю. Зуфман, С.В. Шевцов, А.И. Огарков, И.А. Ковалев, К.Б. Кузнецов, А.А. Ашмарин, Н.А. Овсянников, Н.Н. Дергунова, С.К. Родионова, А.С. Чернявский, К.А. Солнцев. Микроструктура керамики, полученной в процессе высокотемпературного окисления титановой фольги в рамках подхода окислительного конструирования. Перспективные материалы 2019 № 1, с. 65-72.

168. Ковба Л.М. Стехиометрия, дефекты в кристаллах и структурная гомология//Соросовский образовательный журнал, 1996, Т. 6, С. 41.

169. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х частях. Часть 1: Пер. с англ., под ред. академика Ю.Д. Третьякова, –М.: Мир, 1988г., 163 с.

170. Ковалев И.А., Воробьев А.В., Чернявский А.С., Нечаев А.Н., Солнцев К.А. Изучение газовой проницаемости рутильной керамики, полученнойокислительным конструированием//Перспективные Материалы, 2013, N 3. с.47-50.

171. Спровочник химика: Химическое равновесие и кинетика. Свойства растворов. Электродные процессы. Т. 3. Москва: Госхимиздат. [Ленингр. отд-ние], 1962. 1005 с.

172. Zhong Q., Vohs J.M., Bonnell D.A. Electronic Structure of Defects on Reduced TiO2 (Rutile) Surfaces//MRS Online Proceedings Library (OPL), 1991, Т. 237. 453-8.

173. Rohrer G.S., Henrich V.E., Bonnell D.A. A scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of the TiO2- x (110) surface//Surface science, 1992, Т. 278, N 1-2, С. 146-156.

174. Rohrer G.S., Henrich V.E., Bonnell D.A. A Scanning Tunneling Microscopy Study of the Reduced Tio2 (110) Surface//MRS Online Proceedings Library (OPL), 1990, Т. 209. 611-16.

175. Vergara L.I., Passeggi Jr M.C.G., Ferron J. The role of passivation in titanium oxidation: thin film and temperature effects//Applied surface science, 2002, Т. 187, The role of passivation in titanium oxidation, N 3-4, С. 199-206.

176. Зуфман В.Ю., Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Ашмарин А.А., Овсянников Н.А., Дергунова Н.Н., Родионова С.К., Чернявский А.С. Высокотемпературное окисление железа в рамках подхода окислительного конструирования//Перспективные материалы, 2017, N 2, С. 66-71.

177. Зуфман В.Ю., Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Ашмарин А.А., Овсянников Н.А., Дергунова Н.Н., Родионова С.К., Чернявский А.С. Высокотемпературное окисление никеля в рамках подхода окислительного конструирования//Перспективные материалы, 2016, N 12, С. 58-64.

178. Зуфман В.Ю., Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Ашмарин А.А., Овсянников Н.А., Дергунова Н.Н., Родионова С.К., Чернявский А.С. Высокотемпературное окисление меди в рамках подхода окислительного конструирования//Физика и химия обработки материалов, 2017, N 3, С. 86-91.

179. Solntsev K.A., Zufman V.Y., Alad’ev N.A., Shevtsov S.V., Chernyavskii A.S., Stetsovskii A.P. Titanium-to-rutile oxidation kinetics in the direct-oxidation fabrication of thin-wall ceramics//Inorganic Materials, 2008, Т. 44, С. 856-862.

180. Kofstad P. Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides. – 1972.

181. Gulbransen E.A., Andrew K.F. The kinetics of oxidation of high purity nickel//Journal of the Electrochemical Society, 1954, T. 101, N 3, C. 128.

182. Fueki K., Wagner J.B. Studies of the Oxidation of Nickel in the Temperature Range of 900 to 1400 C//Journal of the Electrochemical Society, 1965, T. 112, N 4, C. 384.

183. O'Keeffe M., Moore W.J. Diffusion of oxygen in single crystals of nickel oxide//The Journal of Physical Chemistry, 1961, T. 65, N 8, C. 1438-1439.

184. Lindner R., Åkerströ Å. Diffusion of nickel-63 in nickel oxide (NiO)//Discussions of the Faraday Society, 1957, T. 23, C. 133-136.

185. Cai R.S., Yuan L., Zhang M.H., Zhou G.W., Wang Y.Q. Thermal oxidation mechanism of CuO nanowires and layered copper oxides structure//Advanced Materials Research. – Trans Tech Publ, 2014. – T. 926. C. 3-6.

186. Патент № US5786296A United States. Thin-walled, monolithic iron oxide structures made from steels: N US08844239 : заявл. 18.04.1997 : опубл. 28.07.1998 / A. Shustorovich et al.

187. Патент № US5814164A United States. Thin-walled, monolithic iron oxide structures made from steels, and methods for manufacturing such structures: N US08336587 : заявл. 09.11.1994 : опубл. 29.09.1998 / A. Shustorovich и др.

188. Патент № US6045628A United States. Thin-walled monolithic metal oxide structures made from metals, and methods for manufacturing such structures: N US08640269 : заявл. 30.04.1996 : опубл. 04.04.2000 / K. Solntsev и др.

189. Bloor D., Cahn R.W. The encyclopedia of advanced materials. – 1994.

190. Wriedt H.A., Murray J.L. The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system//Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1987, T. 8, N 4, C. 378-388.

191. Gribaudo L., Arias D., Abriata J. The N-Zr (Nitrogen-Zirconium) System//Journal of Phase Equilibria, 1994, T. 15, N 4, C. 441-449.

192. Lengauer W., Rafaja D., Zehetner G., Ettmayer P. The hafnium-nitrogen system: Phase equilibria and nitrogen diffusivities obtained from diffusion couples//Acta Materialia, 1996, T. 44, N 8, C. 3331-3338.

193. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1976. – 560 с.

194. Чернявский А.С. Сотовые и волокнистые оксидные керамические изделия, получаемые окислительным конструированием : Диссертация. А.С. Чернявский. – ИМЕТ им. АА Байкова Российской Академии Наук, 2011. 152с.

195. Weller M.T. Inorganic materials chemistry. – Oxford University Press New YorkTokio, 1994.

196. Ковалев И.А., Шокодько А.В., Коновалов А.А., Пенкина Т.Н., Самойлов Е.Н., Чернявский А.С., Солнцев К.А. И. А. Ковалев, А. В. Шокодько, А. А. Коновалов, С. В. Шевцов, Т. Н. Пенкина, Е. Н. Самойлов, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев. Создание керамических композитов методом высокотемпературного окисления сплавов железа и никеля в рамках подхода окислительного конструирования. Перспективные материалы. 2017. № 12. С. 66-74.

197. Solntsev K.A., Shustorovich E.M., Buslaev Y.A. Oxidative constructing of thin-walled ceramics (OCTC)//Doklady Chemistry. – Springer, 2001. – Т. 378. – С. 143-149.

198. Кузнецов К.Б., Стецовский А.П., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение монолитного нитрида титана//Перспективные материалы, 2008, N 1, С. 56-59.

199. Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Канныкин С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Кинетика высокотемпературной нитридизации титана//Неорганические материалы, 2016, Т. 52, N 12, С. 1306-1310.

200. Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Кинетика насыщения

циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридизации//Неорганические материалы, 2016, Т. 52, N 6, С. 609-611.

201. Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Огарков А.И., Шевцов С.В., Канныкин С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структура керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридизации гафниевой фольги//Неорганические материалы, 2017, Т. 53, N 4, С. 422-426.

202. Чапланов А.М., Щербакова Е.Н. Структурные и фазовые превращения в тонких пленках титана при облучении азот-водородной плазмой//Журнал технической физики, 1999, Т. 69, N 10, С. 102-108.

203. Шевцов С.В., Ковалев И.А., Огарков А.И., Канныкин С.В., Просвирнин Д.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структура и твердость керамики, синтезируемой в процессе высокотемпературной нитридизации титановой фольги//Неорганические материалы, 2018, Т. 54, N 3, С. 311-316.

204. Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Просвирнин Д.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структурно-фазовые превращения и твердость керамики, получаемой в процессе высокотемпературной нитридизации циркония.//Журнал неорганической химии, Т. 61, N 12, С. 1635-1639.

205. Кузнецов К.Б., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Огарков А.И., Третьяков Н.Н., Саприна М.П., Костюченко А.В., Чернявский А.С., Иевлев В.М., Солнцев К.А. Структура и твердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридизации циркониевой фольги//Неорганические материалы, 2015, Т. 51, N 8, С. 893-893.

206. Powder Diffraction File. Alphabetical Index Inorganic Compounds. — Pensilvania: ICPDS, 1997.

207. Шокодько А.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Шворнева Л.И., Огарков А.И., Коновалов А.А., Солнцев К.А. Получение массивных образцов нитридов металловс применением подхода окислительного конструирования//Перспективные материалы, 2013, N 4, С. 80-84.

208. Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М. Влияние кислорода на механические свойства циркония//Вопросы атомной науки и техники, 2002. №1 (12). С.96-102.

209. Wiedermann K.H. Die eigenschaften von zirkonlegierungen als konstruktionswerkstoffe in kernreaktoren, Teil I//Metall.–1967.–21, 1967, N 2, С. 113-120.

210. Mannan S.L., Rodriguez P. Strength differential effect in zirconium alloys//Scripta Metallurgica, 1973, Т. 7, N 10, С. 1069-1074.

211. Engel L., Klingele H. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Metallschäden. – Gerling Institut für Schadenforschung und Schadenverhütung, 1974. 232 p.

212. Терентьев В.Ф., Колмаков А.Г., Курганова Ю.А. Теория и практика повышения надежности и работоспособности конструкционных металлических материалов, 2010. – 268 с.

213. Hsiao H.-W., Huang J.-H., Yu G.-P. Effect of oxygen on fracture toughness of Zr (N, O) hard coatings//Surface and Coatings Technology, 2016, Т. 304, С. 330-339.

214. Silva C.M., Ibrahim F., Lindquist E.G., McMurray J.W., Bryan C.D. Brittle nature and the related effects of zirconium hydrides in Zircaloy-4//Materials Science and Engineering: A, 2019, Т. 767, С. 138396.

215. Ahn D.-H., Lim S., Lee G.-G., Chun Y.-B. Study on the mechanical properties and microstructure of Zr-2.5 wt% Nb pressure tube material//Journal of Nuclear Materials, 2019, Т. 523, С. 458-471.

216. Ковалев И.А., Шокодько А.В., Огарков А.И., Шевцов С.В., Коновалов А.А., Канныкин С.В., Ашмарин А.А., Коломиец Т.Ю., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Фазовые превращения в приповерхностном слое компактной керамики на основе нитрида циркония.//Неорганические материалы, Т. 55, N 7, С. 769-774.

217. Горелик С.С. расторгуев Л. н., Скаков ЮА рентгенографический и электроннооптический анализ//Металлургия, 1970, Т. 368.

218. Кузнецов К.Б., Шокодько А.В., Ашмарин А.А., Огарков А.И., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Одностадийный процесс синтеза керамики на основе нитридов титана, циркониями гафния заданной формы//Перспективные материалы, 2015, N 2, С. 70-78.

219. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник//М.: Машиностроение, 1996, Т. 1, Диаграммы состояния двойных металлических систем, С. 992.

220. Иванова С.В., Шиков А.К., Бочаров О.В. Наводороживание циркониевых изделий в процессе изготовления и эксплуатации-фактор, ограничивающий ресурс их работы в реакторах ВВЭР и РБМК//Металловедение и термическая обработка металлов, 2003, N 8, С. 40-47.

221. Огарков А.И., Шевцов С.В., Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Эффект облучения нитридов титана, циркония и гафния высокоэнергетическими ионами//Неорганические материалы, 2016, Т. 52, N 6, С. 612-616.

222. Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Нечаев А.Н., Огарков А.И., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Устойчивость структуры компактной керамики нитрида циркония к облучению высокоэнергетическими ионами ксенона//Неорганические материалы, 2016, Т. 52, N 12, С. 1311-1315.

223. Борисов В.Т., Голиков В.М., Дубинин Г.Н. Кинетика диффузии в двойных системах//Физика металлов и металловедение., 1965, Т. 20, N 1, С. 69-77.

224. Полянин А.Д., Вязьмин А.В., Журов А.И., Казенин Д.А. Справочник по точным решениям уравнений тепло-и массопереноса, 1998.

225. Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И. Экспериментальное исследование условий перехода в сильноточный режим разряда с полым самонакаливаемым катодом из титана в среде азота//Письма в Журнал технической физики, 2012, Т. 38, N 22, С. 58-64.

226. Шаповалова О.М., Маркова И.А., Ивченко Т.И. Изменения в поверхностном слое сплава системы Ti-Al-V при газонасыщении//Металознавство та термічна обробка металів, 2008, N 3, С. 18-23.

227. Desmaison J.G., Smeltzer W.W. Nitrogen diffusion in zirconium nitride//Journal of the Electrochemical Society, 1977, Т. 124, N 1, С. 152.

228. Вадченко С.Г., Харатьян С., Григорьев Ю.М., Мержанов А.Г. Кинетика и механизм высокотемпературного азотирования переходных металлов//Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. – Черноголовка, 1977. – С. 103-107.

229. Chernyavskii A.S. Synthesis of ceramics based on titanium, zirconium, and hafnium nitrides//Inorganic Materials, 2019, Т. 55, С. 1303-1327.

230. Шокодько А.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Шворнева Л.И., Юрков Г.Ю., Солнцев К.А. Получение компактного нитрида ванадия с применением подхода окислительного конструирования и исследование его свойств//Перспективные материалы, 2013, N 1, С. 43-47.

231. Шокодько А.В. Окислительное конструирование компактных керамик на основе нитридов V, Nb, Ta и Ti: дисс.... канд. техн. наук. 05.17. 11/А.В. Шокодько. – ИМЕТ РАН, 2018.

232. Шокодько А.В., Кузнецов К.Б., Шашкеев К.А., Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Костюченко А.В., Овсянников Н.А., Кочанов Г.П., Ситников А.И. Лабораторная установка для синтеза керамики и металлокерамических композитов методомрезистивного нагрева//Физика и химия обработки материалов, 2015, N 1, С. 97-100.

233. Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzaks L. Binary alloy phase diagrams, ASM Int//Materials Park. Ohio, 1990, С. 3589.

234. Pierson H.O. Handbook of refractory carbides & nitrides: properties, characteristics, processing and applications. Handbook of refractory carbides & nitrides. – William Andrew, 1996.

235. Чухломина Л.Н. Синтез нитридов элементов III-VI групп и композиционных материалов на их основе азотированием ферросплавов в режиме горения//Томск: ТПУ, 2009.

236. Crystal structure of tantalum (V) nitride Ta sub 3 N sub 5 : Univ., Karlsruhe, Ger./рук. Straehle J., 1973.

237. Шокодько А.В., Шворнева Л.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Получение нитридов ниобия одностадийным методом//Перспективные материалы, 2012, N 3, С. 87-91.

238. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте//Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 206. – С. 905.

239. Lide D.R., Kehiaian H.V. CRC handbook of thermophysical and thermochemical data. – CRC press, 1994.

240. Жен П.Д., Русинов А.И. Сверхпроводимость металлов и сплавов: Пер. с англ. Сверхпроводимость металлов и сплавов. – Мир, 1968.

241. Russias J., Cardinal S., Fontaine J., Fantozzi G., Esnouf C., Bienvenu K. Bulk titanium nitride material obtained from SHS starting powder: densification, mechanical characterization and tribological approach//International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005, T. 23, Bulk titanium nitride material obtained from SHS starting powder, N 4-6, С. 344-349.

242. Тарасов Б.А., Шорников Д.П., Юрлова М.С. Закономерности плазменно-искрового спекания высокодисперсных порошков нитрида титана//Вектор науки Тольяттинского государственного университета, 2013, N 3, С. 91-94.

243. Lee G., Yurlova M.S., Giuntini D., Grigoryev E.G., Khasanov O.L., McKittrick J., Olevsky E.A. Densification of zirconium nitride by spark plasma sintering and high voltage electric discharge consolidation: A comparative analysis//Ceramics International, 2015, T. 41, Densification of zirconium nitride by spark plasma sintering and high voltage electric discharge consolidation, N 10, С. 14973-14987.

244. Grigoryev E.G., Olevsky E.A. Thermal processes during high-voltage electric discharge consolidation of powder materials//Scripta Materialia, 2012, Т. 66, N 9, С. 662-665.

245. Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Природа структурной неоднородности керамики, образующейся в процессе нитридизации циркония//Неорганические материалы, 2016, Т. 52, N 6, С. 651-655.

246. Hesabi Z.R. Processing of titania nanoceramics via conventional sintering, two-step sintering and two-step sintering assisted by phase transformation//Advanced Materials for Sustainable Developments, 2010, Vol. 31, No. 9.

247. Porozova S.E., Gurov A.A., Kachenuk M.N., Smetkin A.A., Kamenschikov O.Y. Impact of Sintering Method on Certain Properties of Titanium Dioxide Nanopowder Materials//Science of Sintering, 2017, Vol. 49, No. 1.

248. Федоров Л.Ю., Карпов И.В., Ушаков А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ И TIO2, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ//X Всероссийская конференция “Молодёжь и наука”/Accepted: 2015-06-30T12:42:13Z. – Сибирский федеральный университет, 2014.

249. Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю., Буянтуев М.Д., Базарова Д.Ж. Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков//Неорганические материалы, 2009, Т. 45, N 3, С. 379-385.

250. Лысенко В.И. Керамика из нанопорошка диоксида титана: создание методом SPS и свойства//Наноиндустрия, 2019, Т. 12, Керамика из нанопорошка диоксида титана, N 5, С. 246-249.

251. Mazaheri M., Zahedi A.M., Haghighatzadeh M., Sadrnezhaad S.K. Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth//Ceramics International, 2009, Vol. 35, Sintering of titania nanoceramic, No. 2, P. 685-691.

252. Zhang Y., Yu L., Wang J., Mao H., Cui K. Microstructure and mechanical properties of high strength porous ceramics with high sewage sludge content//Journal of Cleaner Production, 2022, Т. 380, С. 135084.

253. КАРАГЕДОВ Г.Р., КРАСНОВ А.А., ЛЕВИЧЕВ А.Е., МАМОШКИНА Е.В. Синтез и свойства керамического композита Al 2 O 3-Fe 2 O 3, обладающего ограниченной электропроводностью//Химия в интересах устойчивого развития, 2018, Т. 26, N 2, С. 141-147.

254. Saravanan P., Jen-Hwa Hsu, Sivaprahasam D., Kamat S.V. Structural and magnetic properties of γ-Fe2O3 nanostructured compacts processed by spark plasma sintering//Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2013, Т. 346, С. 175-177.

255. Шичалин О.О., Папынов Е.К., Майоров В.Ю., Гридасова Е.А., Авраменко В.А. Искровое плазменное спекание как инновационный подход в создании наностуктурированных керамик нового поколения, 2017, С. 156-158.

256. Папынов Е.К., Шичалин О.О., Майоров В.Ю., Ткаченко И.А., Голуб А.В., Тананаев И.Г. Технология искрового плазменного спекания как перспективное решение для создания функциональных наноструктурированных керамик//Вестник ДВО РАН, 2016, Т. 190, N 6, С. 15-30.

257. EMITEC. Comparation of physical and technical data for catalystsupport made from metal foils, cordierite and hematite/magnetite (ASMT process).

258. EMITEC. Microscopic Investigation of ASMT Part after Hot Shake.

259. 3M COMPANY Proprietary Hematite and Magnetite Process and Products. Canning Results, Hot Shake Results, Wash Coat Results March 13, 1995.

260. American Scientific Materials Tecnology. Proprietary Products. October 1996.

Приложение 1

Эскизный проект

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ
ТИТАНА, ЖЕЛЕЗА, МЕДИ, НИКЕЛЯ, АЛЮМИНИЯ И СПЛАВОВ НА ИХ ОСНОВЕ
(TiO_2, Fe_2O_3, CuO/Cu_2O, NiO, Ai_2O3, $MgAlO_2$, $FeNiO_2$)

Москва 2023

Вводная часть

Настоящий технологический регламент является документом, которым завершаются научные исследования в лабораторных условиях при разработке технологии нового вида продукции или нового технологического метода серийно выпускаемой продукции. Технологический регламент определяет процесс проведения работ по изготовлению керамических материалов на основе на основе оксидов металлов титана, железа, меди, никеля, алюминия и сплавов на их основе (TiO_2, Fe_2O_3, CuO/Cu_2O, NiO, Ai_2O_3, $MgAlO_2$, $FeNiO_2$) с применением подхода окислительного конструирования.

– Требования к качеству применяемых материалов.

– Требования к выполнению технологических операций.

– Требования к качеству керамических материалов на основе нитридов тугоплавких металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия.

– Порядок контроля технологического процесса и качества синтезируемых керамических материалов.

– Порядок оформления результатов контроля.

– Ответственность специалистов за качество работ.

– Правила техники безопасности.

– Правила пожарной безопасности.

– Правила производственной и бытовой санитарии.

– Регламент наличия необходимой документации при производстве работ.

1. Характеристика конечной продукции

Керамические материалы на основе оксидов и шпинелей переходных металлов и алюминия с управляемым структурным откликом.

2. Хранение поступающих материалов

2.1. Поступающие на склад материалы регистрируются в журнале, указывается дата поступления, номер партии, сертификат или паспорт (формуляр) с указанием наименования сырья или материала и его номер, объём партии, поставщик.

2.2. Материалы должны храниться в хорошо оборудованном крытом складе, раздельно по видам, сортам, партиям прибытия. Материалы, поступающие в упаковке, должны храниться в сухих закрытых помещениях.

2.3. На складе сырья поддерживается запас основных видов сырья не менее, чем на 1-2 месяца.

2.4. От каждой партии прибытия сырья в момент разгрузки отбирается средняя проба для проведения проверочных испытаний. Сырьё, загрязнённое вредными примесями, или не соответствующее требованиям ГОСТ и ТУ, в производстве не используется.

2.5. Для проведения входного контроля сырья и материалов разработан перечень сырья и материалов, подлежащих входному контролю, содержащий: наименование и марку сырья, обозначение ТД, основное назначение (применение), вид контроля (сплошной или выборочный), параметры, подлежащие контролю, объём выборки или пробы, методы и средства проведения контроля.

3. Исходные материалы и инструменты

3.1. Титановая фольга марки ВТ-1-0 по ГОСТ 19807-74 или ОСТ 90013-81. (с изм. №№ 3, 4).

3.2. Железная фольга, войлок Ст 3 по ГОСТ 4986-79.

3.3. Медная фольга марки М-1 по ГОСТ 5638-2018.

3.4. Фольга никелевая марки Н-1 по ГОСТ 2170-73 или ТУ 48-21-151-84.

3.5. Фольга инвар марки 36 Н по ГОСТ 10994-74.

3.6. Войлок алюминиевый марка А 95 по ГОСТ 4784-2019.

3.7. Ацетон ЧДА ГОСТ 2603-79.

3.8. Спирт этиловый (ректификат) ГОСТ Р51652-2000.

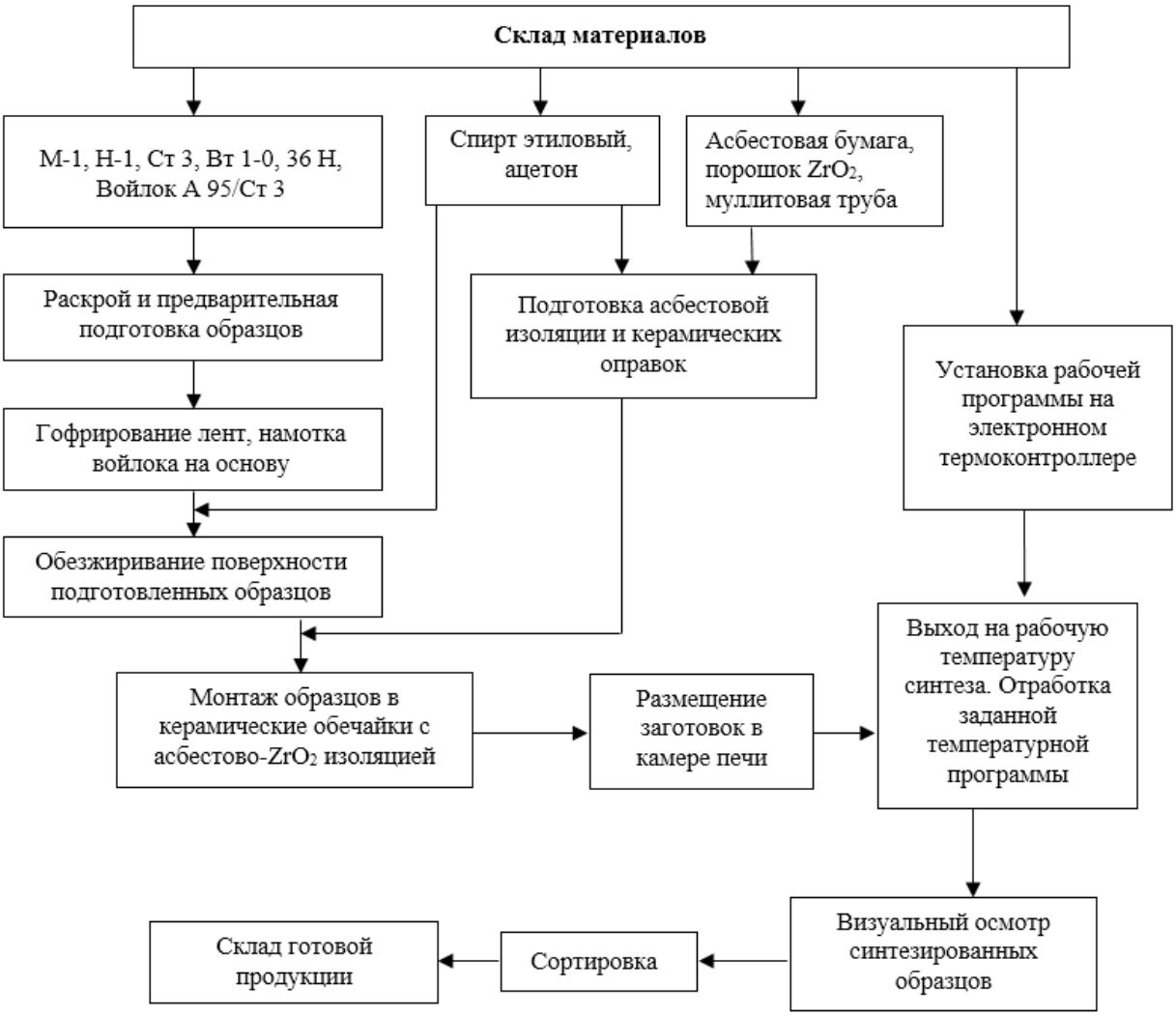
3.9. Оксид циркония марки ЦрО по ГОСТ 21907-76

3.10. Асбестовая бумага ГОСТ 23779-95.

3.11. Муллитовая труба марки МКР по ГОСТ 24704-81.

3.12. Труба нержавеющая 12Х18Н10Т по ГОСТ 9941-81

4. Технологический маршрут



5. Требования по обеспечению технологического процесса

Установка для создания керамических изделий. Установка предназначена для проведения процесса синтеза керамики на основе оксидов металлов нагревом преформы соответствующего металла в электрической печи сопротивления.

Установка состоит из двух основных частей: камерной электрической печи сопротивления с фехралевыми или хромитлантановыми нагревателями и комплекса для гофрирования лент, предварительной сборки и монтажа преформ. На рисунке 1 представлены фотографии частей установки.

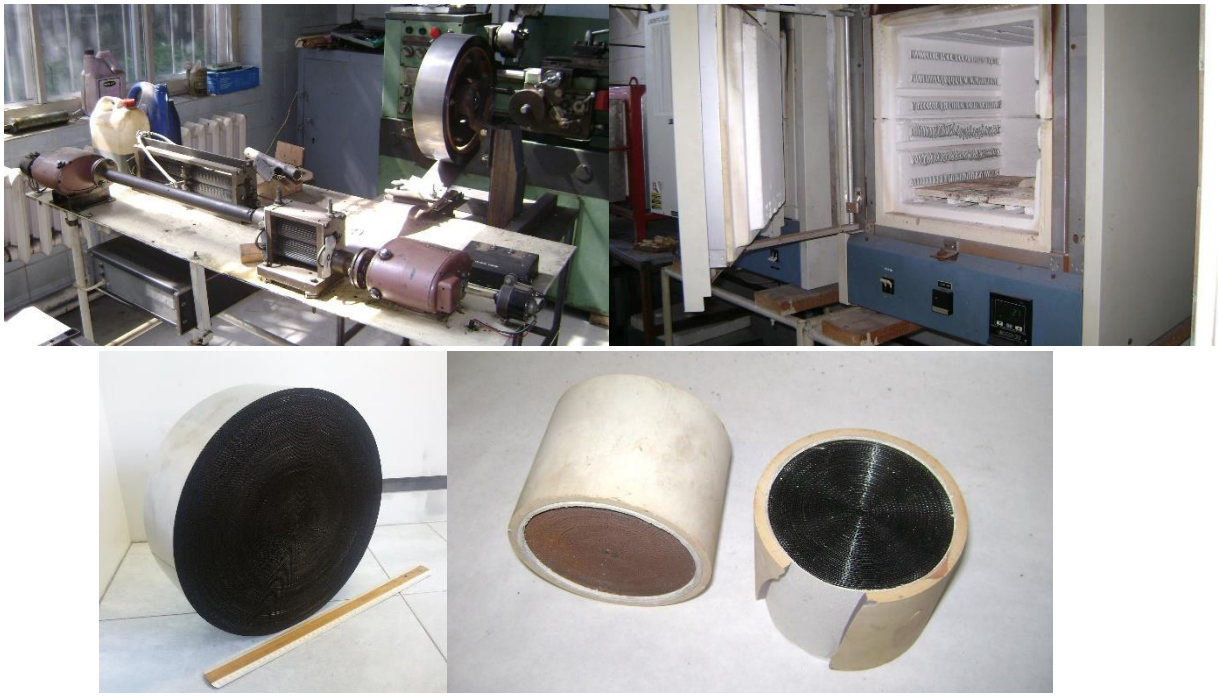


Рисунок 1 – Составные части установки для получения керамических изделий и исходные заготовки.

1 – установка для гофрирования и монтажа; 2 – камерная электрическая печь сопротивления; 3 – металлическая заготовка; 4 – преформа в обечайке;.

Для изготовления металлических преформ используют металлическую фольгу, металлические сетки, проволоку, металлический войлок, порошки оксидов металлов, рассеянные на фракции, асбобумагу, асбокартон, асбошнур, мелованную бумагу, керамические и плитки, трубы и кольца. Предварительно подготовленную металлическую заготовку, смонтированную из элементов, готовят для оксидирования. Заготовку, собранную в преформу, последовательно обезжиривают в ацетоне и этиловом спирте. Готовый образец обертывают в асбобумагу с нанесенным на нее слоем клея ПВА, содержащим диоксид циркония. Во избежание загрязнения рук используют резиновые перчатки и респиратор типа Лепесток. Преформу сушат и запрессовывают в керамические

обечайки. Образцы размещают в камере печи так, чтобы обеспечить свободный доступ атмосферного воздуха к каждому элементу.

Управление нагревом печи производится системой регулирования нагрева на основе комплекса приборов Delta DT3 и тиристорного регулятора серии EPS.

Комплекс приборов Delta DT3 представляет собой группу локальных средств автоматизации разнообразных технологических объектов и отличается простотой применения при достаточно высокой точности регулирования и широких функциональных возможностях. В данной работе использовался Delta DT3, работающий с термопарами тип: K и S. Технические характеристики Delta DT3

Напряжение питания	AC: 100…240 В переменного тока, 50/60Гц DC: 24В (+/-10%) постоянного тока
Потребляемая мощность	Макс. 5ВА
Метод индикации	ЖК-дисплей. Текущее значение (PV) – желтый, Уставка (SV) – зеленый.
Входной сигнал	Термопары: K, J, T, E, N, R, S, B, U, L, ТХК
	Термосопротивления Pt100, JPt100, Cu50, Ni120
	Аналоговый:0…5В, 0…10В, 0…20мА, …20мА, 0…50мВ
Метод управления	- ПИД-регулятор - ПИД-регулятор с программным управлением - нечеткая логика (FUZZY) - двухпозиционный регулятор (ВКЛ/ВЫКЛ) - ручная регулировка
Управляющие выходы	R: релейный выход, 250 В переменного тока, 5 А (резистивная нагрузка); V: импульсный выход по напряжению – 12В +10% ~ -20% (Макс. ток нагрузки 40 мА); C: аналоговый выход – 4…20мА постоянного тока (сопротивление нагрузки – макс. 500 Ом.). L: аналоговый выход по напряжению, 0-10В постоянного тока
Сигнальный (аварийный) выход	релейный выход, 250 В переменного тока, 3 А (резистивная нагрузка)
Точность индикации	0 или 1 цифра после запятой (выбирается в параметре)
Дискретность измерения	Аналоговый вход: 0.1 сек; термодатчик: 0.1 сек.
Вибропрочность	10-55 Гц, 10м/с$_2$ в течение 10 минут по каждой из трех осей
Ударопрочность	Макс. 300 м/с$_2$, 3 раза по каждой из трех осей, 6 направл.
Рабочая температура окружающей среды	00 … +50 С
Температура хранения	-20 … +65 оС
Максимальная высота установки	до 2000 м над уровнем моря
Влажность окружающей среды	35% … 85% относительной влажности (без образования конденсата)
Степень загрязнения	2

Для управления нагревателями используется тиристорный регулятор серии EPS.

Рисунок 3 - Виды переходных процессов в замкнутой системе регулирования:

а – процесс имеет ярко выраженный колебательный характер с малым затуханием; б – процесс имеет затянутый апериодический характер

Управление процессом осуществляется как в ручном режиме, так и в автоматическом. В ручном режиме скорость вывода прибора на нужный режим осуществляется оператором вручную путем нажатия соответствующих кнопок управления на внешней панели прибора. Автоматический режим осуществляет выход прибора и всей системы на нужный режим по заданным оператором заранее параметрам регулирования. При выборе режима управления и при настройке параметров регулирования следует руководствоваться видом (рисунок 3) переходных процессов в замкнутой системе регулирования, наблюдая изменение регулируемого параметра во времени.

Система регулирования обеспечивает поддержание заданной температуры преформы на протяжении всего синтеза использованием сигнала с термопар тип К и S.

Меры безопасности при подготовке установки к использованию:

- Необходимо выполнять все указания по технике безопасности, изложенные в руководствах по эксплуатации на изделия, входящие в состав установки.

- По технике безопасности, в части общих требований, установка соответствует ГОСТ 12.2.003-91.

Для предотвращения поражения электрическим током составные части установки должны быть надёжно заземлены присоединением медного заземляющего проводника диаметром не менее 4 мм^2 к контуру заземления помещения установки. Заземление должно быть выполнено в соответствии с требованиями «Правил устройства электроустановок» (ПУЭ) и ГОСТ 12.2.007.0-75.

- По способу защиты от поражения электрическим током и обеспечению электробезопасности обслуживающего персонала пульт управления удовлетворяет требованиям 1 класса ГОСТ 25861-83, ГОСТ 12.2.007.0-75 и ГОСТ Р 50377.

- Для подготовки установки к работе необходима отдельная линия 220 В (50 Гц);

5.2. Требования к оснащению помещения для эксплуатации производственного комплекса

- система электропитания переменного тока напряжением 220 В, частотой 50 Гц. Нормы качества электрической энергии - по ГОСТ 13109-97. Установленная мощность не менее 25 кВт;

- отдельная помехозащищенная линия 220 В, 50 Гц - для питания цепей управления и контрольно-измерительной аппаратуры;

- наличие приточной вентиляции и вытяжек, обеспечивающих необходимые классы по содержанию пыли воздухе.

5.3. Подготовка помещений

Производство керамики на основе оксидов переходных металлов и Al должно быть организовано в стандартных лабораторных помещениях.

Помещения для технологических процессов производства керамики на основе оксидов переходных металлов и Al классифицируются в соответствии с требованиями к окружающей среде. Каждая производственная операция требует определенного уровня чистоты окружающей среды в эксплуатируемом состоянии.

Для обеспечения соответствия помещений требованиям, предъявляемым к эксплуатируемому состоянию, их проект должен предусматривать достижение заданных классов чистоты воздуха в оснащенном состоянии.

Оснащенное состояние - состояние, в котором помещение функционирует, технологическое оборудование полностью укомплектовано, но персонал отсутствует.

Эксплуатируемое состояние - состояние помещения, в котором технологическое оборудование функционирует в требуемом режиме с заданным числом работающего персонала.

5.4. Подготовка оборудования

Конструкция, установка и расположение оборудования, мест соединения и зон обслуживания должны предусматривать возможность работы с оборудованием, его техническое обслуживание и ремонт снаружи.

Если при проведении технического обслуживания или ремонта оборудования, находящегося в зоне предназначенной для синтеза керамики на основе оксидов переходных металлов и Al, была нарушена чистота, то перед возобновлением производства следует выполнять соответствующую очистку этого оборудования.

Все критическое оборудование (силовые установки, газовые фильтры, и пр.) подлежат аттестации (валидации) и плановому техническому обслуживанию. Их повторный ввод в действие должен быть разрешен в установленном порядке.

5.5. Подготовка персонала

В экспериментальной зоне должно находиться минимально необходимое количество персонала. Проверки и контрольные операции следует, по возможности, проводить, находясь за пределами экспериментальной области.

Весь персонал (в т.ч. персонал, занятый очисткой поверхности подготовленных образцов и техническим обслуживанием), работающий в вышеупомянутых зонах, должен проходить систематическое обучение по вопросам производства.

Необходимо соблюдать требования к личной гигиене и чистоте. Следует организовать контроль за состоянием здоровья персонала. Одежда и ее качество должны соответствовать технологическому процессу и типу выполняемых подготовительных либо иных операций. Ее нужно носить так, чтобы обеспечить защиту продукции от загрязнений.

6. Требования и контроль

6.1. Химический состав ленты из титана марок ВТ1-00, ВТ1-0 должен соответствовать требованиям ГОСТ 19807-74 или ОСТ90013-81. (с изм. №№ 3, 4).

Лента (фольга) повышенной точности выкатки с минусовым допуском на толщину не содержащая утолщений и утоньшений, отклонений по ширине и длине с механическими свойствами должна соответствовать ГОСТ 1497-73, ГОСТ 9454-60, ГОСТ 9012-59. Допускается серповидность не более 0.3 мм на один погонный метр ленты (фольги). Обязательно прохождение вакуумного отжига с соблюдением газонасыщенности поверхности ленты, согласно ГОСТ 19807-74 или ОСТ 90013-81. (Измененная редакция, Изм. № 3, 4), Фольга не должна содержать несплошностей, раковин, трещин от перенаклепа, сквозных трещин, отпечатков роликов, заката металла и шлама, неметаллических включений (контроль согласно ГОСТ2789-73). Лента (фольга) должна поставляться в рулонах на шпулях или втулках без вмятин на торцах рулонов, дефектов намотки и признаков отпотевания (склейки) ленты (фольги) в рулоне.

Железная фольга, по ГОСТ 4986-79; медной фольги марки М-1 по ГОСТ 5638-2018; фольги никелевой марки Н-1 по ГОСТ 2170-73 или ТУ 48-21-151-84; фольги инвара марки 36 Н по ГОСТ 10994-74. Условия и состояние поставки, вышеперечисленного сортамента переходных металлов, аналогичны предъявляемым к титановым фольгам и лентам.

Химический состав войлока алюминиевого марки А 95 должен соответствовать требованиям ГОСТ 4784-2019; химический состав войлока железного марки Ст 3 должен соответствовать требованиям ГОСТ 4986-79.

6.2. Технологические параметры процесса синтеза контролируются комплексом Delta DT3 с тиристорным регулятором серии EPS.

6.3. Контроль температуры процесса высокотемпературного синтеза контролируется при помощи термопар тип K и S.

6.4. Фазовый состав и текстуру синтезируемых образцов контролируют на рентгеновском дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000.

7. Синтез керамических оксидов переходных металлов и Al.

7.1. Наладчику подготовить установку к работе согласно инструкции по эксплуатации, инструкции по подготовке к работе и технического обслуживания и сделать запись в журнале технического состояния оборудования.

7.2. Оператору осуществить подготовку и содержание рабочего места в соответствии с инструкцией.

7.3. Подготовить запрессованные в обечайки преформы к установке в печь.

7.4. Установить подготовленные образцы на керамические направляющие.

7.5. Проверить соответствие программы температурной обработки на Delta DT3 технологическим параметрам процесса синтеза для окисляемого металла.

7.6. Запустить печь и выйти на рабочий режим.

7.7. На всем временном интервале синтеза необходимо обеспечивать в камере печи свободный доступ кислорода.

7.8. Свидетельством об окончании процесса синтеза будет окончание рабочей программы термообработки.

8. Контроль производства и управление технологическим процессом

Обязанность по контролю и управлению технологическим процессом возлагается на ведущего научного сотрудника соответствующим приказом руководства.

9. Охрана труда и техники безопасности, пожарная безопасность, производственная санитария и условия труда работников

9.1. Общие требования к безопасному ведению технологического процесса должны обеспечиваться, в соответствии со стандартами системы безопасности труда (ССБТ), «Правилами устройства электроустановок» (ПУЭ), «Правилами техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей (ПТБ), «Санитарными правилами организации технологических процессов и гигиеническими требованиями к производственному оборудованию» (СанПин 11-04-74), (СанПин №11-13-94), (СанПин №11-19-940, и инструкциями по охране труда и рабочими инструкциями для производства.

- к обслуживанию установки допускаются лица не моложе 18 лет и прошедшие инструктаж по эксплуатации электромеханических установок с напряжением до 380 В (На территории Российской Федерации действуют "Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей", утвержденные приказом Минэнерго России от 13.01.2003 N 6).

- протирка деталей перед сваркой должна производиться ацетоном и этиловым спиртом на специально отведенном рабочем месте, оборудованном местной вытяжной вентиляцией;

-текущий ремонт установки производится при полном ее отключении от электросети;

- хранение и транспортировка установки возможны при температуре окружающей среды от -20 до + 40 ºС и относительной влажности от 1 до 60%;

- выход из строя любой системы установки является основанием необходимости ремонта;

- системы, выработавшие ресурс, подлежат утилизации в установленном порядке.

9.2. Производственный персонал допускается к работе только в спецодежде. Технологический процесс производственный персонал обязан вести в соответствии с действующим регламентом.

9.3. На рабочем месте должны быть запасы сырья и материалов, не превышающие сменную потребность. Необходимо знать специфические свойства применяемых веществ и соблюдать установленные правила работы с ними.

9.4. Производственный процесс должен быть организован так, чтобы не допускать выделения в воздух рабочей зоны пыли и вредных веществ. Помещение опытно-производственной лаборатории, где возможно выделение пыли, оборудуется соответствующими проекту системами вентиляции.

9.5. Все эксплуатируемые электроустановки должны соответствовать требованиям «Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей» и др. нормативных документов. Эксплуатация электрооборудования без заземления не допускается. Помещения опытно-производственной лаборатории обеспечиваются первичными средствами пожаротушения согласно действующим нормам. Все работники должны уметь пользоваться средствами пожаротушения и уметь оказывать первую помощь при несчастном случае.

9.6. Не допускается загромождения рабочих мест, проходов, выходов из помещений и здания, доступа к противопожарному оборудованию.

9.7. Вся техника, участвующая в процессе производства, должна иметь паспорт соответствия завода-производителя по технико-экологическим нормативам.

10. Охрана окружающей среды

Подходы и технологии в стратегии минимизации отходов содержат в себе следующие позиции:

10.1. Система учета материалов и совершенствования существующих операций:

- учет и отслеживание потоков материалов;
- закупка малотоксичных и нетоксичных материалов;
- совершенствование способов хранения сырья и материалов;
- строгое соблюдение графиков текущего обслуживания и предварительного ремонта оборудования;
- внедрение программ по обучению персонала и налаживание обратной связи.

10.2. Совершенствование оборудования:

- повышение эффективности существующего оборудования;
- модификация оборудования с целью повышения существующих или созданных новых возможностей для восстановления или рециркуляции сырья;
- устранение источников потерь и утечек сырья.

10.3. Модификация производственных процессов:

- оптимизация использования сырья;
- замена токсичных материалов на не токсичные;
- изменение условий протекания процессов в направлении сокращения образования отходов.

11. Перечень производственных инструкций

11.1 Технологические инструкции по рабочим местам:

- технологическая инструкция по приготовлению моющих средств;

- технологическая инструкция по подготовки помещений, оборудования, тары, спецодежды;

- технологическая инструкция контроля заданных параметров фольги

- технологическая инструкция по фасовке ультратонкой фольги.

11.2. Инструкции по технике безопасности, производственной санитарии и пожарной безопасности производства.

11.3. Инструкции по эксплуатации оборудования, средств измерений и средств автоматизации.

11.4. Инструкция по хранению сырья, продукции находящейся в производстве и готовой продукции.

Заведующий лабораторией № 4 ИМЕТ РАН, академик РАН К.А. Солнцев

Ответственный исполнитель, к.т.н. А.С. Чернявский

Приложение 2

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ
ПОДГРУППЫ ТИТАНА (TiN, ZrN, HfN) И ПОДГРУППЫ ВАНАДИЯ (VN, NbN, TaN)

Москва 2023

Вводная часть

Настоящий технологический регламент является документом, которым завершаются научные исследования в лабораторных условиях при разработке технологии нового вида продукции или нового технологического метода серийно выпускаемой продукции. Технологический регламент определяет процесс проведения работ по изготовлению керамических материалов на основе нитридов тугоплавких металлов подгруппы титана (TiN, ZrN, HfN) и подгруппы ванадия (VN, NbN, TaN) с применением подхода окислительного конструирования.

– Требования к качеству применяемых материалов.

– Требования к выполнению технологических операций.

– Требования к качеству керамических материалов на основе нитридов тугоплавких металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия.

– Порядок контроля технологического процесса и качества синтезируемых керамических материалов.

– Порядок оформления результатов контроля.

– Ответственность специалистов за качество работ.

– Правила техники безопасности.

– Правила пожарной безопасности.

– Правила производственной и бытовой санитарии.

– Регламент наличия необходимой документации при производстве работ.

1. Характеристика конечной продукции

Керамические материалы на основе нитридов тугоплавких металлов подгруппы титана и подгруппы ванадия с управляемым структурным откликом.

2. Хранение поступающих материалов

2.1. Поступающие на склад материалы регистрируются в журнале, указывается дата поступления, номер партии, сертификат или паспорт (формуляр) с указанием наименования сырья или материала и его номер, объём партии, поставщик.

2.2. Материалы должны храниться в хорошо оборудованном крытом складе, раздельно по видам, сортам, партиям прибытия. Материалы, поступающие в упаковке, должны храниться в сухих закрытых помещениях.

2.3. На складе сырья поддерживается запас основных видов сырья не менее, чем на 1-2 месяца.

2.4. От каждой партии прибытия сырья в момент разгрузки отбирается средняя проба для проведения проверочных испытаний. Сырьё, загрязнённое вредными примесями, или не соответствующее требованиям ГОСТ и ТУ, в производстве не используется.

2.5. Для проведения входного контроля сырья и материалов разработан перечень сырья и материалов, подлежащих входному контролю, содержащий: наименование и марку сырья, обозначение ТД, основное назначение (применение), вид контроля (сплошной или выборочный), параметры, подлежащие контролю, объём выборки или пробы, методы и средства проведения контроля.

3. Исходные материалы и инструменты

3.1. Титановая фольга марки ВТ-1-0 по ГОСТ 19807-74 или ОСТ 90013-81. (с изм. №№ 3, 4).

3.2. Циркониевая фольга проката марки Э-110 по ТУ 95.166-83.

3.3. Гафниевая фольга марки ГФИ-1 по ГОСТ 22517-77.

3.4. Полоса ванадиевая ВнПл-1 ТУ 48-4-373-76.

3.5. Фольга ниобиевая марки НБ-1пл по ГОСТ 16099-80.

3.6. Фольга танталовая марки ТВЧ по ТУ 647РК30054230-435-2000.

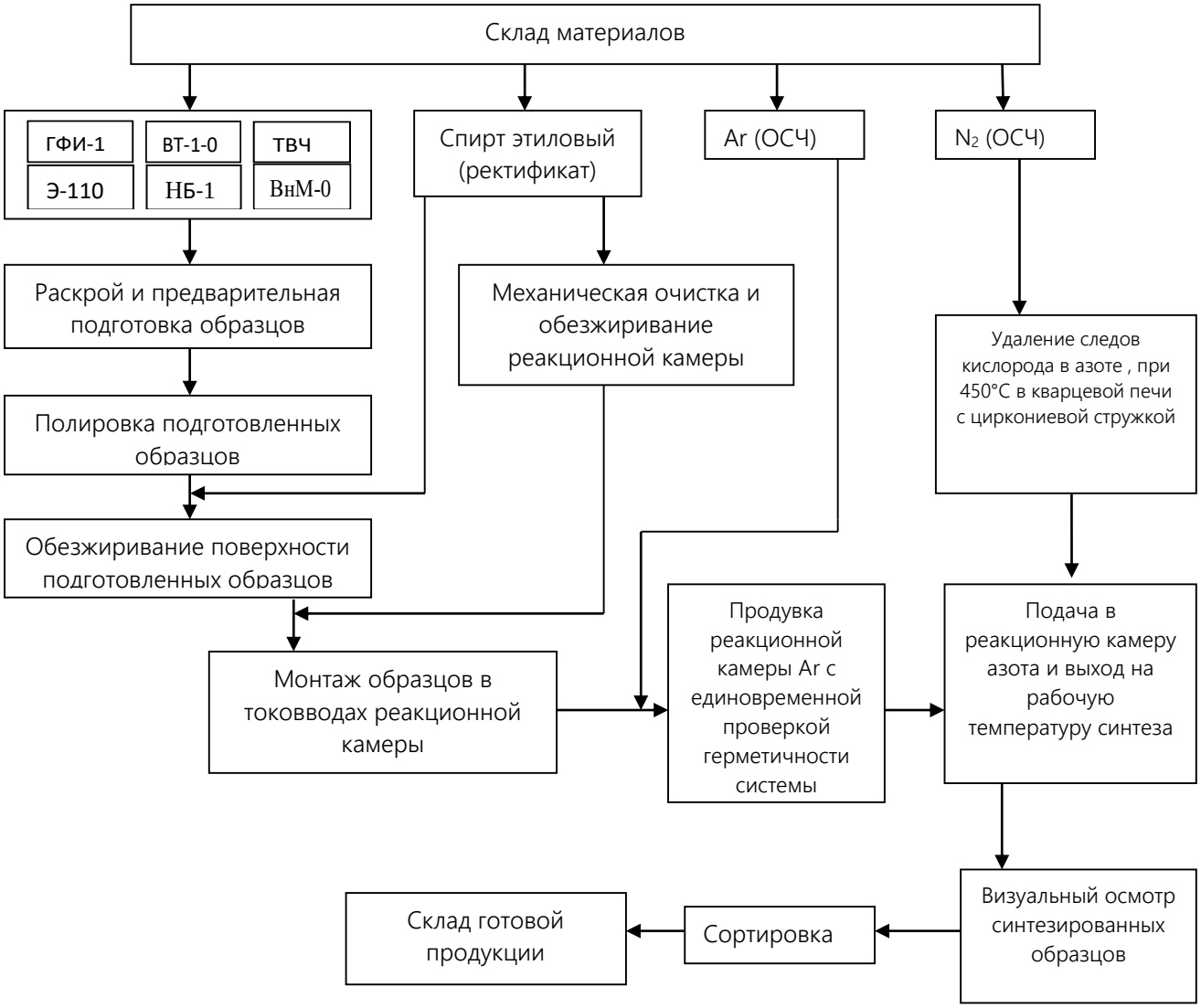
3.7. Ацетон ЧДА ГОСТ 2603-79.

3.8. Аргон особой чистоты 5.0 ТУ 2114-005-53373468-2006 (99,999%).

3.9. Азот газообразный особой чистоты по ГОСТ 9293-74.

3.10. Спирт этиловый (ректификат) ГОСТ Р51652-2000.

4. Технологический маршрут



5. Требования по обеспечению технологического процесса

Установка для получения нитридов тугоплавких металлов. Установка предназначена для проведения процесса синтеза нитридов тугоплавких металлов нагревом преформы соответствующего металла электрическим током в реакторе с контролируемым составом атмосферы.

Установка состоит из трех основных частей: стеклянный реактор из стекла марки Pirex, система регулируемой подачи очищенного газа (азота, аргона, кислорода) и поддержания в реакторе избыточного давления, электрическая схема для нагрева преформы. На рисунке 1 представлена схема установки.

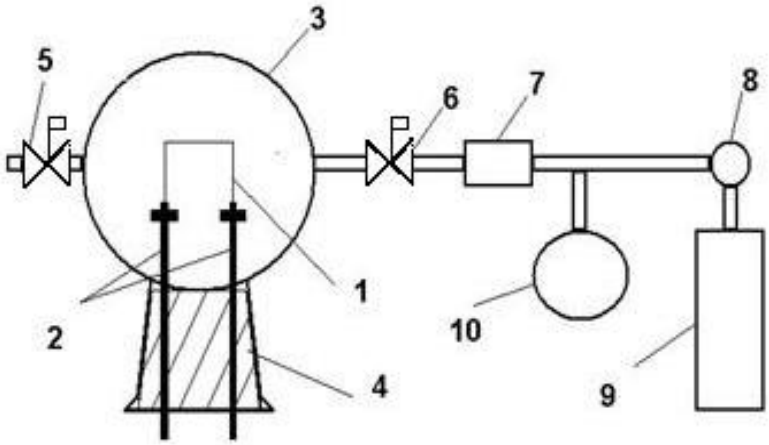


Рисунок 1 – Схема установки для получения монолитных нитридов

1 – преформа; 2 – тоководы; 3 – реактор; 4 – керн № 45 из фторопласта; 5 – выпускной кран керн № 29н; 6 – впускной кран керн №29, 7 – печь с циркониевой стружкой; 8 – редуктор; 9 – газовый баллон с азотом; 10 – буферная камера.

Реактор представляет собой трехгорлую сферическую колбу объемом 4 литра изготовленную из термостойкого стекла марки Pirex. В горло колбы муфта 45 вставлен фторопластовый керн № 45, через который введены два токоввода, выполненные из медных стержней диаметром 8 мм. На концах токовводов имеются резьбовые зажимы для крепления преформы. Тоководы во фторопластовом керне загерметизированы высокотемпературным герметиком.

Перед подачей в реактор, азот очищается от следов кислорода и влаги пропусканием его через циркониевую стружку, нагретую до 450 ºС в трубчатой кварцевой печи длиной 400 мм и диаметром 20 мм. Остановка подачи азота осуществляется кранами 6 и 5. Источниками газов являются 40 л баллоны с редукторами точной регулировки. Для предотвращения попадания в реактор кислорода, в системе посредством буферной камеры поддерживается небольшое избыточное давление.

Предварительно подготовленный образец, готовят для нитридизации. Образцу придают необходимую форму, затем последовательно обезжиривают в ацетоне и этиловом

спирте. Готовый образец зажимают в тоководы. Во избежание загрязнения, используют х/б перчатки. После установки образца в тоководы, на фторопластовый керн устанавливают стеклянный реактор и продувают систему аргоном и азотом.

Нагрев преформы производится электрическим током. Электрическая схема системы регулирования нагрева представлена на рисунке 2.

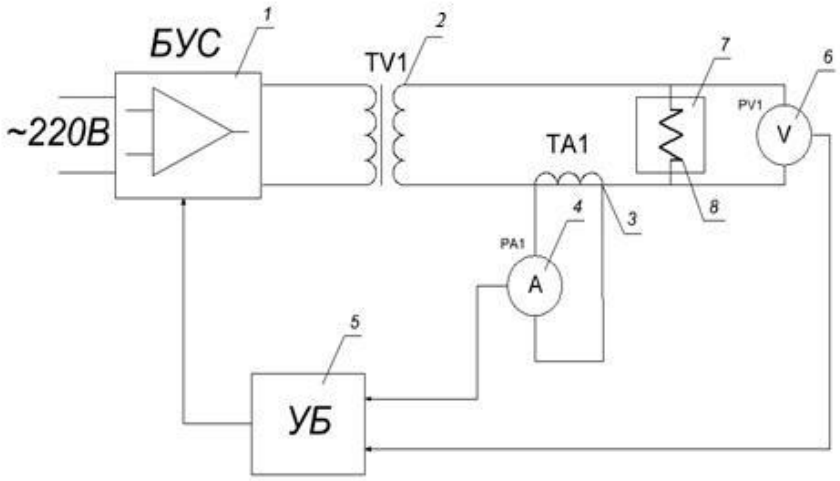


Рисунок 2 –Электрическая схема системы нагрева преформы электрическим током

1 – усилитель блока управляющих схем (БУС); 2 –силовой трансформатор; 3 –трансформатор тока (ТТ); 4– амперметр; 5 – минитерм; 6 – вольтметр; 7 – реактор; 8 – преформа

Напряжение 220 В от электрической сети через электронный усилитель (1) марки У13Н подается на понижающий трансформатор (2), к выходным клеммам которого подключены тоководы. Электронный 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-400.00 (5), который вычисляет подводимую к преформе мощность как произведение тока на напряжение и поддерживает ее на заданном уровне, управляя работой усилителя.

Комплекс приборов Минитерм-400 представляет собой группу локальных средств автоматизации разнообразных технологических объектов и отличается простотой применения при достаточно высокой точности регулирования и широких функциональных возможностях. В данной работе использовался Минитерм-400.00, работающий с датчиками 0-5мА, 0-20мА, 0-10В, 0.50мВ.

Технические характеристики Минитерм-400.00

Метрологические характеристики: Основная погрешность измерения сигналов: ±0.25% для сигналов 0-50мВ; ±0.5% для сигналов 0-5мА, 0-20мА, 4-20мА, 0-10В при

условии подстройки индикации регулируемого параметра в натуральных физических величинах;

Разрешающая способность измерения сигналов: не хуже 0.02%;

Погрешность установки задания: 0.01%;

Статистическая погрешность регулирования: не более ±0.3%.

Типы и количество подключаемых датчиков: шесть датчиков (0-50мВ, 0-10В, 0-5мА, 0(4)-20мА) постоянного тока (вместо датчиков постоянного тока могут подключаться до трех потенциометрических датчиков с сопротивлением до 2.2кОм).

Импульсный выход: регулятор имеет один импульсный выход для управления пусковым устройством исполнительного механизма.

Дискретные выходы: два дискретных выхода для сигнализации верхнего и нижнего предельных отклонений регулируемого параметра от задания; один дискретный выход для сигнализации отказа.

Аналоговый выход: один аналоговый выход: 0-10В либо 0-5мА.

Питание: питание подается от внешнего источника, в частности, от усилителя У13Н; 24±6В постоянного тока при амплитуде переменной составляющей не более 1.5В;

Потребляемая мощность не более: 3.6Вт.

Интерфейсная связь: тип интерфейса: RS232C;

Количество регуляторов в кольце интерфейсной связи: до 16.

Для управления нагревателями используется тиристорный усилитель мощности переменного тока У13Н.

Рисунок 3 - Виды переходных процессов в замкнутой системе регулирования:

а – процесс имеет ярко выраженный колебательный характер с малым затуханием; б – процесс имеет затянутый апериодический характер

Управление процессом осуществляется как в ручном режиме, так и в автоматическом. В ручном режиме скорость вывода прибора на нужный режим осуществляется оператором вручную путем нажатия соответствующих кнопок управления на внешней панели прибора. Автоматический режим осуществляет выход прибора и всей системы на нужный режим по заданным оператором заранее параметрам регулирования. При выборе режима управления и при настройке параметров регулирования следует руководствоваться видом (рисунок 3) переходных процессов в замкнутой системе регулирования, наблюдая изменение регулируемого параметра во времени.

Система регулирования обеспечивает поддержание заданной температуры преформы на протяжении всего синтеза, а также позволяет измерять силу тока и напряжение на образце в реальном времени, благодаря чему рассчитывается сопротивление преформы и по изменению этого сопротивления контролируется кинетика процесса нитридизации. Дополнительный контроль температуры осуществляли оптическим пирометром Optex VF300.

Меры безопасности при подготовке установки к использованию:

- Необходимо выполнять все указания по технике безопасности, изложенные в руководствах по эксплуатации на изделия, входящие в состав установки.

- По технике безопасности, в части общих требований, установка соответствует ГОСТ 12.2.003-91.

Для предотвращения поражения электрическим током составные части установки должны быть надёжно заземлены присоединением медного заземляющего проводника диаметром не менее 4 мм^2 к контуру заземления помещения установки. Заземление должно быть выполнено в соответствии с требованиями «Правил устройства электроустановок» (ПУЭ) и ГОСТ 12.2.007.0-75.

- По способу защиты от поражения электрическим током и обеспечению электробезопасности обслуживающего персонала пульт управления удовлетворяет требованиям 1 класса ГОСТ 25861-83, ГОСТ 12.2.007.0-75 и ГОСТ Р 50377.

- Для подготовки установки к работе необходима отдельная линия 220 В (50 Гц);

5.2. Требования к оснащению помещения для эксплуатации производственного комплекса

- система электропитания переменного тока напряжением 220 В, частотой 50 Гц. Нормы качества электрической энергии - по ГОСТ 13109-97. Установленная мощность не менее 25 кВт;

- отдельная помехозащищенная линия 220 В, 50 Гц - для питания цепей управления и контрольно-измерительной аппаратуры;

- наличие приточной вентиляции и вытяжек, обеспечивающих необходимые классы по содержанию пыли воздухе.

5.3. Подготовка помещений

Производство нитридов тугоплавких металлов должно быть организовано в стандартных лабораторных помещениях.

Помещения для технологических процессов производства нитридов тугоплавких металлов классифицируются в соответствии с требованиями к окружающей среде. Каждая производственная операция требует определенного уровня чистоты окружающей среды в эксплуатируемом состоянии.

Для обеспечения соответствия помещений требованиям, предъявляемым к эксплуатируемому состоянию, их проект должен предусматривать достижение заданных классов чистоты воздуха в оснащенном состоянии.

Оснащенное состояние - состояние, в котором помещение функционирует, технологическое оборудование полностью укомплектовано, но персонал отсутствует.

Эксплуатируемое состояние - состояние помещения, в котором технологическое оборудование функционирует в требуемом режиме с заданным числом работающего персонала.

5.4. Подготовка оборудования

Конструкция, установка и расположение оборудования, мест соединения и зон обслуживания должны предусматривать возможность работы с оборудованием, его техническое обслуживание и ремонт снаружи.

Если при проведении технического обслуживания или ремонта оборудования, находящегося в зоне предназначенной для синтеза композитного материала на основе тугоплавких металлов, была нарушена чистота, то перед возобновлением производства следует выполнять соответствующую очистку этого оборудования.

Все критическое оборудование (силовые установки, газовые фильтры, и пр.) подлежат аттестации (валидации) и плановому техническому обслуживанию. Их повторный ввод в действие должен быть разрешен в установленном порядке.

5.5. Подготовка персонала

В экспериментальной зоне должно находиться минимально необходимое количество персонала. Проверки и контрольные операции следует, по возможности, проводить, находясь за пределами экспериментальной области.

Весь персонал (в т.ч. персонал, занятый очисткой поверхности подготовленных образцов и техническим обслуживанием), работающий в вышеупомянутых зонах, должен проходить систематическое обучение по вопросам производства.

Необходимо соблюдать требования к личной гигиене и чистоте. Следует организовать контроль за состоянием здоровья персонала. Одежда и ее качество должны соответствовать технологическому процессу и типу выполняемых подготовительных либо иных операций. Ее нужно носить так, чтобы обеспечить защиту продукции от загрязнений.

6. Требования и контроль

6.1. Химический состав ленты из титана марок ВТ1-00, ВТ1-0 должен соответствовать требованиям ГОСТ 19807-74 или ОСТ90013-81. (с изм. №№ 3, 4)

Лента (фольга) титановая повышенной точности выкатки с минусовым допуском на толщину не содержащая утолщений и утоньшений, отклонений по ширине и длине с механическими свойствами должна соответствовать ГОСТ 1497-73, ГОСТ 9454-60, ГОСТ 9012-59. Допускается серповидность не более 0.3 мм на один погонный метр ленты (фольги). Обязательно прохождение вакуумного отжига с соблюдением газонасыщенности поверхности ленты, согласно ГОСТ 19807-74 или ОСТ 90013-81. (Измененная редакция, Изм. № 3, 4), Фольга не должна содержать несплошностей, раковин, трещин от перенаклепа, сквозных трещин, отпечатков роликов, заката металла и шлама, неметаллических включений (контроль согласно ГОСТ2789-73). Лента (фольга) должна поставляться в рулонах на шпулях или втулках без вмятин на торцах рулонов, дефектов намотки и признаков отпотевания (склейки) ленты (фольги) в рулоне.

Циркониевая фольга химический состав циркониевого проката марки Э-110 по ТУ 95.166-83. Гафниевая фольга марки ГФИ-1 по ГОСТ 22517-77. Полоса ванадиевая ВнПл-1 ТУ 48-4-373-76. Фольга ниобиевая марки НБ-1пл по ГОСТ 16099-80. Фольга танталовая марки ТВЧ по ТУ 647РК30054230-435-2000. Условия и состояние поставки, вышеперечисленного сортамента тугоплавких металлов, аналогичны предъявляемым к титановым фольгам и лентам.

6.2. Вольт-амперные параметры процесса высокотемпературного синтеза контролируются при помощи электронного ПИД-регулятора Минитерм-400.00

6.3. Контроль температуры процесса высокотемпературного синтеза контролируется при помощи оптического пирометра OPTEX VF 3000.

6.4. Фазовый состав и текстуру синтезируемых образцов контролируют на рентгеновском дифрактометре фирмы Shimadzu XRD-6000.

9. Синтез нитридов тугоплавких металлов

7.1. Наладчику подготовить установку к работе согласно инструкции по эксплуатации, инструкции по подготовке к работе и технического обслуживания и сделать запись в журнале технического состояния оборудования.

7.2. Оператору осуществить подготовку и содержание рабочего места в соответствии с инструкцией.

7.3. Закрепить предварительно подготовленные образцы в зажимах токовводов.

7.4. Продуть реактор газообразным аргоном (ОСЧ).

7.5. Заполнить реактор предварительно подготовленным азотом, который для удаления следов кислорода и влаги пропускали через заполненную циркониевой стружкой печь, нагретую до температуры 450°С.

7.6. Выйти на рабочий режим.

7.7. На всем временном интервале синтеза необходимо поддерживать избыточное давление газа в реакторе при помощи дополнительной подачи газообразного азота в реактор через буферную камеру.

7.8. Свидетельством об окончании процесса синтеза будет стабилизация вольт-амперной характеристики (ВАХ) образца.

10. Контроль производства и управление технологическим процессом

Обязанность по контролю и управлению технологическим процессом возлагается на ведущего научного сотрудника соответствующим приказом руководства.

9. Охрана труда и техники безопасности, пожарная безопасность, производственная санитария и условия труда работников

9.1. Общие требования к безопасному ведению технологического процесса должны обеспечиваться, в соответствии со стандартами системы безопасности труда (ССБТ), «Правилами устройства электроустановок» (ПУЭ), «Правилами техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей (ПТБ), «Санитарными правилами организации технологических процессов и гигиеническими требованиями к производственному оборудованию» (СанПин 11-04-74), (СанПин №11-13-94), (СанПин №11-19-940, и инструкциями по охране труда и рабочими инструкциями для производства.

- к обслуживанию установки допускаются лица не моложе 18 лет и прошедшие инструктаж по эксплуатации электромеханических установок с напряжением до 380 В (На территории Российской Федерации действуют "Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей", утвержденные приказом Минэнерго России от 13.01.2003 N 6).

- протирка деталей перед сваркой должна производиться ацетоном и этиловым спиртом на специально отведенном рабочем месте, оборудованном местной вытяжной вентиляцией;

-текущий ремонт установки производится при полном ее отключении от электросети;

- хранение и транспортировка установки возможны при температуре окружающей среды от -20 до + 40 ºС и относительной влажности от 1 до 60%;

- выход из строя любой системы установки является основанием необходимости ремонта;

- системы, выработавшие ресурс, подлежат утилизации в установленном порядке.

9.2. Производственный персонал допускается к работе только в спецодежде. Технологический процесс производственный персонал обязан вести в соответствии с действующим регламентом.

9.3. На рабочем месте должны быть запасы сырья и материалов, не превышающие сменную потребность. Необходимо знать специфические свойства применяемых веществ и соблюдать установленные правила работы с ними.

9.4. Производственный процесс должен быть организован так, чтобы не допускать выделения в воздух рабочей зоны пыли и вредных веществ. Помещение опытно-производственной лаборатории, где возможно выделение пыли, оборудуется соответствующими проекту системами вентиляции.

9.5. Все эксплуатируемые электроустановки должны соответствовать требованиям «Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей» и др. нормативных документов. Эксплуатация электрооборудования без заземления не допускается. Помещения опытно-производственной лаборатории обеспечиваются первичными средствами пожаротушения согласно действующим нормам. Все работники должны уметь пользоваться средствами пожаротушения и уметь оказывать первую помощь при несчастном случае.

9.6. Не допускается загромождения рабочих мест, проходов, выходов из помещений и здания, доступа к противопожарному оборудованию.

9.7. Вся техника, участвующая в процессе производства, должна иметь паспорт соответствия завода-производителя по технико-экологическим нормативам.

10. Охрана окружающей среды

Подходы и технологии в стратегии минимизации отходов содержат в себе следующие позиции:

10.1. Система учета материалов и совершенствования существующих операций:

- учет и отслеживание потоков материалов;

- закупка малотоксичных и нетоксичных материалов;

- совершенствование способов хранения сырья и материалов;

- строгое соблюдение графиков текущего обслуживания и предварительного ремонта оборудования;

- внедрение программ по обучению персонала и налаживание обратной связи.

10.2. Совершенствование оборудования:

- повышение эффективности существующего оборудования;

- модификация оборудования с целью повышения существующих или созданных новых возможностей для восстановления или рециркуляции сырья;

- устранение источников потерь и утечек сырья.

10.3. Модификация производственных процессов:

- оптимизация использования сырья;

- замена токсичных материалов на не токсичные;

- изменение условий протекания процессов в направлении сокращения образования отходов.

11. Перечень производственных инструкций

11.1 Технологические инструкции по рабочим местам:

- технологическая инструкция по приготовлению моющих средств;

- технологическая инструкция по подготовки помещений, оборудования, тары, спецодежды;

- технологическая инструкция контроля заданных параметров фольги

- технологическая инструкция по фасовке ультратонкой фольги.

11.2. Инструкции по технике безопасности, производственной санитарии и пожарной безопасности производства.

11.3. Инструкции по эксплуатации оборудования, средств измерений и средств автоматизации.

11.4. Инструкция по хранению сырья, продукции находящейся в производстве и готовой продукции.

Заведующий лабораторией № 4 ИМЕТ РАН, академик РАН К.А. Солнцев

Ответственный исполнитель, к.т.н. А.С. Чернявский

Приложение 3

AURORA BOREALIS

«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ООО «Аврора Бореалис»

О.В. Ломакин

«13» апреля 2023 г.

Акт

о внедрении результатов диссертационной работы Чернявского А.С. на тему «Разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук.

Настоящий акт составлен о том, что результаты, полученные в диссертационной работе Чернявского А.С. на тему «Разработка физико-химических основ технологии изготовления керамических изделий полным оксидированием или нитридизацией металлических заготовок заданной формы» и сделанные рекомендации, позволили реализовать на исследовательской базе ООО «Аврора Бореалис» технологический процесс нейтрализации отходящих газов, возникающих при высокотемпературной утилизации отходов. Использование в технологическом процессе сотовых керамических блоков, изготовленных в рамках подхода, предложенного Чернявским А.С., обеспечивает полное сгорание диоксинов, фуранов, гетероциклических и полиароматических углеводородов, аэрозолей сажи, решает задачи структурирования газового потока и практической реализации принципа его закалки с эффективной рекуперацией тепла.