

PACS: 81.20.Ev

В.С. Урбанович<sup>1</sup>, А.В. Копылов<sup>1</sup>, Р.А. Андриевский<sup>2</sup>, Д.А. Кузнецов<sup>1</sup>,  
L. Jaworska<sup>3</sup>, P. Klimczyk<sup>3</sup>, А.В. Нохрин<sup>4</sup>

## ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»  
ул. П. Бровки, 19, г. Минск, 220072, Беларусь

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>3</sup>The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Poland

<sup>4</sup>НГУ им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород, Россия

Статья поступила в редакцию 24 июня 2011 года

*Изучено влияние давления компактирования, вакуумного отжига заготовок и температуры спекания под высоким давлением на уплотнение и свойства нанокристаллического TiN. Установлено, что давление предварительного компактирования 0.2–0.6 GPa является наиболее оптимальным для достижения высокой плотности образцов, спеченных при давлении 3.5 GPa. Показано, что вакуумная дегазация порошковых заготовок перед спеканием в аппарате высокого давления (АВД) позволяет повысить максимальную плотность спеченных образцов на 1–2%. Исследования микротвердости и микроструктуры показали, что рекристаллизация изучаемого материала начинается при температуре около 1100 °С.*

**Ключевые слова:** компактирование, температура спекания, нанокристаллический TiN, давление, вакуумная дегазация, плотность

### Введение

Нитрид титана – это тугоплавкое соединение с высокой твердостью, низким электрическим сопротивлением и хорошей термической стабильностью [1,2]. Он может быть использован в режущем инструменте, а также в качестве электропроводящего материала, работающего при повышенных температурах. Основная проблема состоит в том, что высокоплотный нитрид титана трудно получить ввиду сильной ковалентной связи и очень низкого коэффициента самодиффузии [3]. Использование нанопорошков дает возможность изготовления плотных изделий из нитрида титана при низких температурах спекания [4]. Консолидация нанопорошков TiN может осуществляться целым рядом методов: Spark Plasma Sintering [4], Field-Assisted Sintering [5] и Gas Pressure Sintering [6]. Основным недостатком перечисленных методов является быстрый рост

зерен в процессе спекания, приводящий к снижению физико-механических свойств материала. Плотные образцы TiN с нанокристаллической структурой и повышенной твердостью были получены спеканием под высоким давлением [7–10]. Этот метод особенно эффективен для спекания нанокерамики на основе тугоплавких соединений, так как позволяет изготовить высокоплотные образцы без использования активирующих добавок [11–14].

Спекание нанопорошков TiN при давлениях 3 и 4 GPa исследовалось в работе [8]. С использованием порошка со средним размером частиц 40 nm было показано, что плотность и твердость образцов, полученных при давлении 4 GPa, значительно выше. Эти результаты свидетельствуют, что величина давления играет важную роль в процессе уплотнения нанопорошка нитрида титана при спекании под высоким давлением. При этом давление компактирования исходных заготовок также должно влиять на плотность спеченных образцов. Однако в настоящее время этот вопрос еще не изучен.

Цель данной работы – исследование влияния давления компактирования и предварительного вакуумного отжига заготовок на уплотнение нанопорошка нитрида титана в процессе его спекания под высоким давлением, а также изучение микроструктуры и физико-механических свойств спеченного материала на его основе.

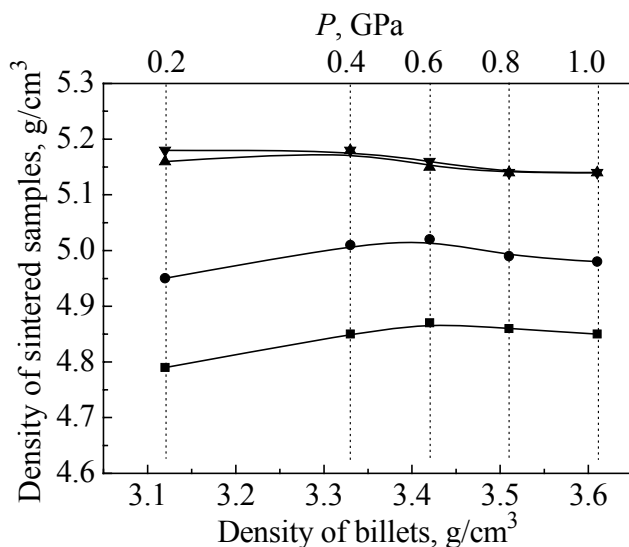
### Материалы и методы исследований

В качестве исходного материала использовали порошок TiN производства Института проблем химической физики РАН (Россия) с величиной удельной поверхности, равной  $20.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , и средним размером частиц 55 nm.

Цилиндрические заготовки диаметром 11 mm и высотой 5 mm прессовали в стальной пресс-форме при давлении 0.2–1.0 GPa. Некоторые заготовки перед спеканием отжигали в вакуумной печи при температуре 300 и 800°C в течение 30 и 60 min соответственно. Для термобарической обработки образцов использовали модернизированный аппарат высокого давления типа наковальни с углублениями [15]. Образцы сжимали под давлением 3.5 GPa при комнатной температуре и нагревали до температур 900–1600°C. Время спекания составляло 1 min. Контроль процесса спекания осуществляли при помощи персонального компьютера [16].

Плотность заготовок определяли по соотношению их массы и объема, а плотность спеченных образцов – методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде при комнатной температуре. Измерения микротвердости проводили на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 100 g и выдержке 10 s. Исследования микроструктуры были выполнены с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490. Средний размер зерен в спеченном материале определяли методом секущих.

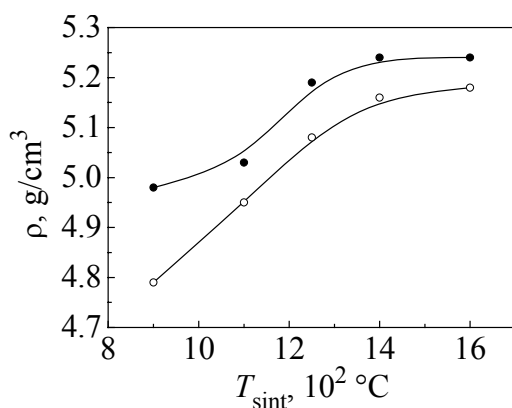
На первой стадии исследования производили компактирование заготовок из нанопорошка нитрида титана при пяти различных давлениях: 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 GPa. Затем заготовки помещали в АД и спекали под давлением 3.5 GPa (рис. 1).



**Рис. 1.** Влияние давления компактирования заготовок на плотность образцов TiN, спеченных при давлении 3.5 GPa при разных температурах  $T_{\text{sint}}$ , °C: ▼ – 1600, ▲ – 1400, ● – 1100, ■ – 900

Как видно из рис. 1, плотность спеченных образцов зависит от плотности исходных заготовок и температуры спекания  $T_{\text{sint}}$ . При низких (900–1100°C) температурах плотность образцов увеличивается с ростом давления компактирования от 0.2 до 0.6 GPa. В то же время после спекания при более высоких температурах (1400–1600°C) наивысшую плотность имеют образцы, спрессованные при  $P = 0.2\text{--}0.4$  GPa. Во всех случаях использование давления компактирования выше 0.6 GPa приводит к уменьшению плотности спеченного материала. Эти результаты можно объяснить «перепрессовкой» образцов, полученных при  $P = 0.6\text{--}1.0$  GPa.

Известно, что нанопорошки обычно содержат довольно большое количество газообразных примесей, сорбированных ими из окружающей среды. В этой связи нами было исследовано влияние вакуумной дегазации нанопорошка TiN на его уплотнение в процессе термобарической обработки. Спрессованные под давлением 0.2 GPa заготовки подвергали отжигу в вакуумной печи при  $T_{\text{sint}} = 300$  и 800°C в течение 30 и 60 min соответственно. После дегазации заготовки помещали в АД и спекали под давлением 3.5 GPa. Зависимость плотности спеченных образцов от температуры спекания представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Влияние дегазации порошка на плотность  $\rho$  спеченных образцов TiN: ● – после дегазации, ○ – без дегазации

Как видно из рис. 2, у образцов после дегазации плотность в среднем на 1–2% выше, чем без дегазации, а после спекания при температуре 900°C эта разница составляет 4%. В обоих случаях наиболее интенсивное уплотнение порошка наблюдается в диапазоне  $T_{\text{sint}} = 1100\text{--}1400^\circ\text{C}$ , а максимальные значения плотности достигаются при  $T_{\text{sint}} = 1600^\circ\text{C}$ .

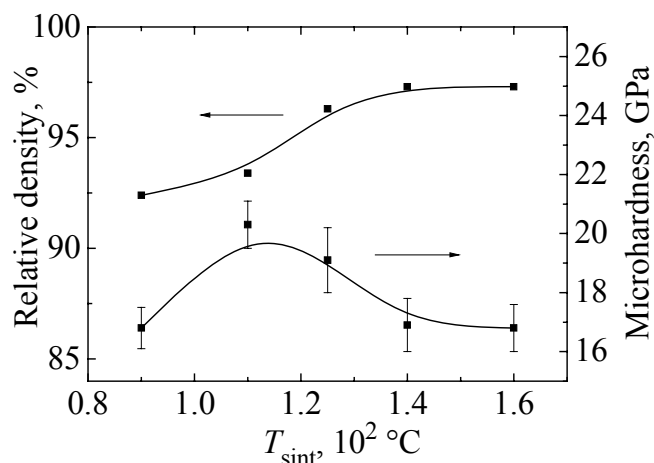


Рис. 3. Влияние температуры спекания на плотность и микротвердость спеченных образцов TiN

Результаты измерения микротвердости спеченных образцов показаны на рис. 3. Как видно из рисунка, изменение микротвердости спеченных образцов носит немонотонный характер и отличается максимумом после спекания при  $T_{\text{sint}} = 1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ . Падение микротвердости при более высоких температурах связано с протеканием процессов рекристаллизации [8].

Электронные микрофотографии исходного порошка и спеченных образцов нитрида титана, полученных при различных температурах спекания, представлены на рис. 4. Зависимость среднего размера частиц в образцах TiN от температуры спекания приведена на рис. 5.

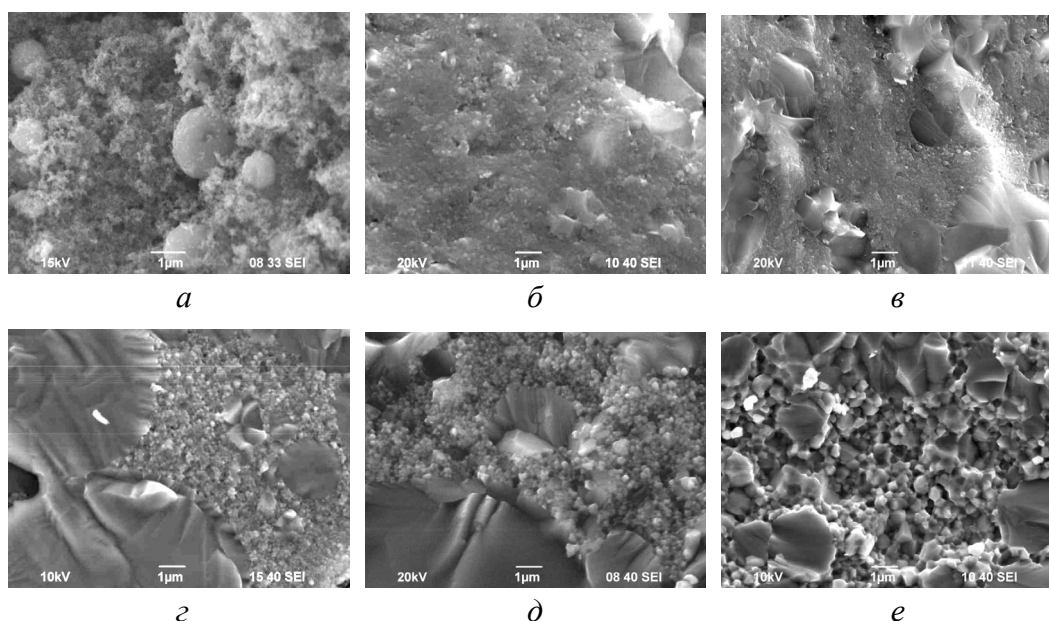
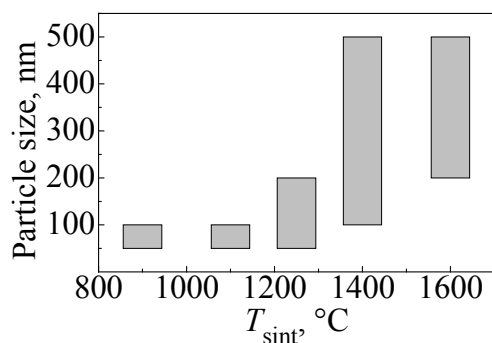


Рис. 4. Электронные изображения исходного порошка TiN (а) и образцов на его основе, спеченных при различных температурах  $T_{\text{sint}}, \text{ }^\circ\text{C}$ : 900 (б), 1100 (в), 1250 (г), 1400 (д) и 1600 (е)

Как видно из рис. 4 и 5, средний размер частиц в исходном порошке и средний размер зерен в образцах нитрида титана, спеченных при  $T_{\text{sint}} = 900\text{--}1100^\circ\text{C}$ , нахо-

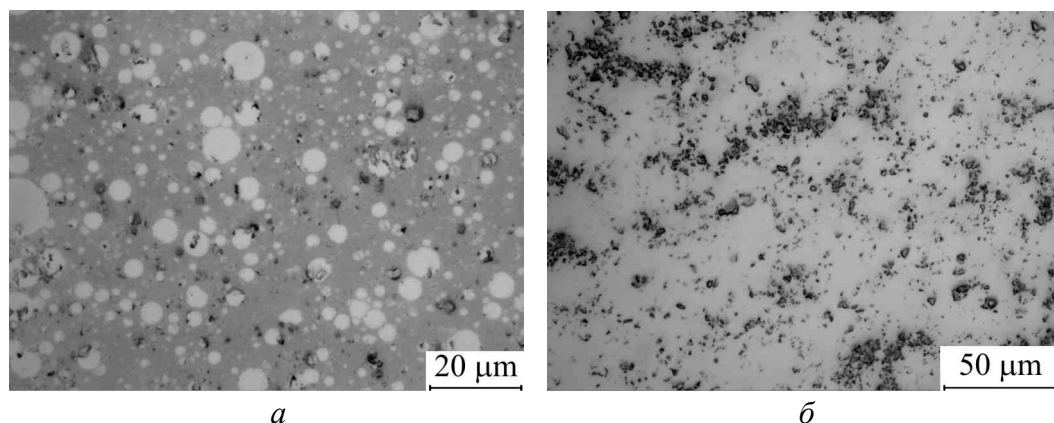


**Рис. 5.** Зависимость среднего размера частиц в образцах TiN от температуры спекания

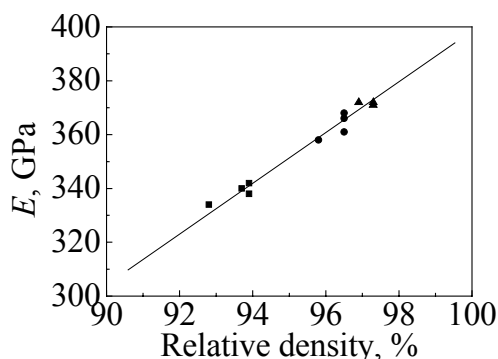
дятся в диапазоне 40–100 nm (рис. 4,б,в). После спекания при  $T_{\text{sint}} = 1400$  и  $1600^\circ\text{C}$  средний размер кристаллитов увеличивается до 100–500 nm (рис. 4,д,е) и 200–500 nm соответственно.

Следует отметить, что неоднородность структуры спеченных образцов вызвана присутствием в исходном порошке крупных шарообразных частиц (рис. 4,а). Данное явление характерно для порошков, полученных методом плазмохимического синтеза. Эти частицы отличаются повышенным содержанием титана, что, в свою очередь, может снижать величину относительной плотности и физико-механические свойства спеченного материала. С ростом температуры спекания указанные частицы растворяются в основном материале (рис. 6).

С ростом температуры спекания указанные частицы растворяются в основном материале (рис. 6).



**Рис. 6.** Микроструктура поверхности образцов TiN, спеченных при температурах  $T_{\text{sint}} = 1250^\circ\text{C}$  (а) и  $1600^\circ\text{C}$  (б)



**Рис. 7.** Зависимость модуля упругости  $E$  от относительной плотности образцов TiN, спеченных при  $T_{\text{sint}}, ^\circ\text{C}$ : ■ – 1100, ● – 1250, ▲ – 1400

Зависимость модуля упругости от плотности спеченных образцов нитрида титана показана на рис. 7. Как видно из рисунка, модуль упругости спеченных образцов в указанном диапазоне прямо пропорционален их относительной плотности. Максимальное значение модуля Юнга составило около 370 GPa, что несколько ниже известных литературных данных [17]. Это может быть связано с нестехиометрическим составом исходного порошка [18].

### Заклучение

Изучено влияние давления компактирования, отжига порошка и температуры спекания под высоким давлением на уплотнение и свойства нанокристаллического TiN. С этой целью чистый порошок TiN со средним размером частиц 55 нм компактировали в диапазоне давлений 0.2–1.0 ГПа и спекали под давлением 3.5 ГПа в диапазоне температур 900–1600°C в течение 1 мин. Некоторые образцы предварительно отжигали в вакууме. Было показано, что наибольшую плотность после термобарической обработки имеют образцы, которые предварительно компактировались при давлениях 0.2–0.6 ГПа. Максимальная плотность (около 97.3%) была получена на отожженных образцах. Исследования микротвердости показали, что рекристаллизация исследуемого порошка начинается при температуре спекания 1100°C. Максимальная микротвердость составила около 20 ГПа, а модуль упругости – 370 ГПа.

1. R. Yamamoto, S. Murakami, and K. Maruyama, *J. Mater. Sci.* **33**, 2047 (1998).
2. F. Zhang, W.A. Kaczmarek, L. Lu, and M.O. Lai, *J. Alloys Comp.* **307**, 249 (2000).
3. Jong Han Won, Kyoung Hun Kim, Jae Hong Chae, and K.B. Shim, *J. Ceram. Proc. Res.* **3**, 166 (2002).
4. Liannjun Wang, Wan Jiang, and Lidong Chen, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2364 (2006).
5. Joanna R. Groza, Justin D. Curtis, and Martin Kramer, *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 1281 (2000).
6. T. Rabe, R. Wasche, *Nanostruct. Mater.* **63**, 57 (2005).
7. V.S. Urbanovich, in: *Nanostructured materials. Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1998), p. 405–424.
8. V.S. Urbanovich, in: *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2001), p. 169–176.
9. A.I. Bykov, I.I. Timofeeva, L.A. Klochkov, A.V. Ragulya, and I.V. Gridneva, *Book of abstracts X WRTS Conference*, Belgrade, 3–6 September 2002.
10. R.A. Andrievski, V.S. Urbanovich, N.P. Kobelev, and V.M. Kuchinski, in: *Fourth Euro Ceramics, Basic Sciences – Trends in Emerging Materials and Applications*, A. Bellosi (ed.), Gruppo Edit, Faenza (1995), № 4, p. 307–312.
11. V.S. Urbanovich, in: *High Pressure Science and Technology*, W.A. Trzeciakowski (ed.), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore (1996), p. 112–114.
12. V.S. Urbanovich, Y.G. Gogotsi, K.G. Nickel et al., in: *British ceramic proceeding*, IOM Communications Ltd, Cambridge (1999), № 60, Book 718, vol. 2, p. 9–10.
13. R.A. Andrievski, Y. Ogino, V.S. Urbanovich, and T. Yamasaki, in: *Advanced in Science and Technology, Proc. of the Ninth CIMTEC – World Ceramics Congress & Forum on New Materials*, P. Vincenzini (ed.), Florence, Italy, Techna Sri, Faenza, 14–19 June 1998, p. 435–440.
14. R.A. Andrievski, V.S. Urbanovich, Y. Ogino, and T. Yamasaki, in: *British ceramic proceeding*, IOM Communications Ltd, Cambridge (1999), № 60, Book 718, vol. 1, p. 389–390.

15. *A.M. Mazurenko, V.S. Urbanovich, V.M. Kuchinski*, Proceedings of the Academy of Science of Belarus, ser. Phys.-Tech. Sciences **1**, 42 (1994).
16. *V.S. Urbanovich and G.G. Shkatulo*, Powder Metall. Met. Ceram. **42**, № 1–2, 19 (2003).
17. *R.A. Andrievski, V.S. Urbanovich, N.P. Kobelev, V.I. Torbov*, Reports of RAS **356**, 39 (1997).
18. *R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov, N.P. Kobelev, Y.M. Soyfer, D.V. Shtanski*, Solid State Phys. **39**, 1859 (1997).

*V.C. Урбанович, А.В. Копилов, Р.А. Андрієвський, Д.А. Кузнецов, L. Jaworska, P. Klimczyk, A.V. Нохрин*

### ВПЛИВ ВИСОКИХ ТИСКІВ І ТЕМПЕРАТУР НА СТРУКТУРУ Й ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО НІТРИДУ ТИТАНУ

Вивчено вплив тиску компактування, вакуумного відпалу заготовок і температури спікання під високим тиском на ущільнення та властивості нанокристалічного TiN. Встановлено, що тиск попереднього компактування 0.2–0.6 GPa є найбільш оптимальним для досягнення високої щільності зразків, які спікалися під тиском 3.5 GPa. Показано, що вакуумна дегазація порошкових заготовок перед спіканням в апараті високого тиску (АВТ) дозволяє підвищити максимальну щільність спечених зразків на 1–2%. Дослідження мікротвердості та мікроструктури показали, що рекристалізація досліджуваного матеріалу починається за температури близько 1100°C.

**Ключові слова:** компактування, температура спікання, нанокристалічний TiN, тиск, вакуумна дегазація, щільність

*V.S. Urbanovich, A.V. Kopylov, R.A. Andrievskii, D.A. Kuznetsov, L. Yaworska, P. Klimczyk, A.V. Nokhrin*

### HIGH-PRESSURE AND TEMPERATURE EFFECT ON THE STRUCTURE AND THE PROPERTIES OF NANO-CRYSTAL TITANIUM NITRIDE

The effect of compacting, vacuum anneal of the billets and the temperature of sintering under high pressure on the consolidation and properties of nano-crystal TiN has been studied. It has been established that the pressure of preliminary compacting of 0.2–0.6 GPa is optimal one for achievement of high density of the samples sintered under pressure of 3.5 GPa. It was shown that vacuum degassing of powder billets before sintering in high-pressure device allowed the authors to increase maximal density of the sintered samples by 1–2%. The study of microhardness and microstructure demonstrated that re-crystallization of the studied material started at the temperature about 1100°C.

**Keywords:** compacting, temperature of sintering, nano-crystal TiN, pressure, vacuum degassing, density

**Fig. 1.** The effect of the pressure of billet compacting on the density of the TiN samples sintered under 3.5 GPa at varied temperature  $T_{\text{sint}}$ , °C: ▼ – 1600, ▲ – 1400, ● – 1100, ■ – 900

**Fig. 2.** Powder degassing effect on the density  $\rho$  of the sintered TiN samples: ● – after degassing, ○ – without degassing

**Fig. 3.** Sintering temperature dependence of the density and the microhardness of the sintered TiN samples

**Fig. 4.** Electron images of the source TiN powder (*a*) and the samples sintered at varied temperature  $T_{\text{sint}}$ , °C: 900 (*b*), 1100 (*c*), 1250 (*d*), 1400 (*e*) and 1600 (*f*)

**Fig. 5.** Sintering temperature dependence of the average particle size of the TiN samples

**Fig. 6.** Surface microstructure of the TiN samples sintered at  $T_{\text{sint}} = 1250^{\circ}\text{C}$  (*a*) and  $1600^{\circ}\text{C}$  (*b*)

**Fig. 7.** Modulus of elasticity vs relative density of the TiN samples sintered at  $T_{\text{sint}}$ , °C: ■ – 1100, ● – 1250, ▲ – 1400