2U3UUSUUF 2UUCUՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 64, №3, 2011 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127: 546.883+546.17

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО АЗОТИРОВАНИЯ ТАНТАЛА В ИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ц. А. АДАМЯН¹', Е. Н. СТЕПАНЯН¹, А. А. ЧАТИЛЯН² и С. Л. ХАРАТЯН^{1,2}

 ¹ Ереванский государственный университет Армения, 0025, Ереван, ул. А. Манукяна, 1
² Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2 Е-mail: tsoviko@gmail.com

Поступило 30 V 2011

В работе представлены кинетические закономерности высокотемпературного азотирования тантала в среде газообразного азота в изотермических условиях. Исследования проводились электротермографическим методом в температурном интервале 1500-2500°С и при давлениях азота 150-600 *Торр*. Установлено, что формировавшаяся при этом диффузионная зона состоит из твердого раствора азота в тантале и нитридной фазы Ta₂N. Показано, что в исследованных условиях кинетика азотирования тантала не описывается известным параболическим законом, что обусловлено как особенностями образования и последующего роста твердого раствора и нитридного слоя, конечным размером образца, так и ограниченной скоростью подачи азота к поверхности металла.

Рис. 8, библ. ссылок 18.

В последние годы нитриды переходных металлов получили широкое применение в связи с их уникальными химическими и физическими свойствами, такими, как высокая температура плавления, химическая инертность, высокая твердость, износостойкость, металлический характер электропроводности и т.д. Так, нитриды тантала успешно применяются в качестве стабильных тонкопленочных резисторов как диффузионные барьеры между слоями кремния и металлов и т.д. Синтез этих материалов проводится при высоких температурах (1200-2500°C) печным методом или технологически выгодным и в последнее время более распространенным методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC процесс) [1,2]. Во втором случае благодаря высокой экзотермичности реакции синтез протекает при высоких скоростях саморазогрева реагентов (10³-10⁵/c) и высоких температурах в волне горения [3-5]. Общеизвестно, что скорость азотирования металлов максимальна на начальных этапах взаимодействия, и исследование кинетики этих стадий имеет особо важное значение. Несмотря на это, в литературе этой области процесса не уделено достаточного внимания. С другой стороны, для СВС нитридных материалов более важны не только начальные стадии высокотемпературного процесса, но и высокие скорости нагрева реагентов, являющиеся характерными для многих СВС процессов.

В литературе опубликовано немало работ, посвященных кинетике азотирования тантала [6-12]. Сопоставляя имеющиеся литературные данные с условиями синтеза нитридных материалов в режиме горения, можно отметить, что несмотря на то, что большинство работ было проведено в высокотемпературных условиях, тем не менее, не были исследованы начальные быстропротекающие стадии. В этом смысле исключение составляют работы [7,8], в которых изучены сравнительно ранние стадии процесса азотирования тантала электротермографическим методом. Однако из-за того, что первые измерения были произведены начиная с to=40-50 *м* с, они полностью не охватывают весь температурно-временной интерв ал, а также область высоких скоростей нагрева при синтезе нитридов тантала в режиме горения. Данное обстоятельство, по всей вероятности, было связано с ограниченными техническими возможностями электротермографической установки того времени. В работе [11] исследования были проведены начиная с первых секунд взаимодействия в температурном интервале 1327-2327°С методом, внешне схожим с электротермографическим методом. Однако из-за принципиальной ошибки, допущенной при организации эксперимента, полученные данные нельзя считать достоверными. Дело в том, что в этой работе для проведения изотермического эксперимента танталовая нить нагревалась в режиме постоянного тока. При этом не был учтен тот факт, что образование как твердого раствора азота в тантале, так и нитридного слоя приводят к значительному увеличению электросопротивления нити (в 1,5-2 раза в зависимости от температуры и продолжительности реакции). Последнее, в свою очередь, приводит к соответствующему увеличению электрической мощности выделяемой на нити (W=I²R) и связанному с этим увеличению температуры на несколько сот градусов.

Таким образом, исходя из вышеприведенных данных можно отметить, что кинетика высокотемпературного азотирования тантала на начальных стадиях и в условиях скоростного нагрева образцов ранее не исследована и необходимы новые исследования.

В настоящей работе была поставлена цель исследовать кинетические закономерности высокотемпературного (1500-2500°С) азотирования тантала в изотермических условиях, начиная с первых миллисекунд.

317

Экспериментальная часть

Исследования проводились электротермографическим методом [13] на быстродействующей сканирующей электротермографической установке (БСЭТ) [14-16], управляемой персональным компьютером. В опытах образцы, представляющие собой тонкие танталовые нити (марки "т.в.ч", чистота 99.7%, Россия) диаметром 100 *мкм* и рабочей длиной 8.5 *см*, нагревались прямым пропусканием постоянного электрического тока в атмосфере газообразного азота (чистота 99.98%). Компьютерный контроль обеспечивал проведение опытов по заранее заданному температурному режиму, а также непрерывный автоматический сбор и обработку экспериментальных данных (температура нити, электрическая мощность, выделяемая на нити, электросопротивление нити).

Измерения температуры нити проводились с помощью термостатированных кремниевых солнечных элементов (с постоянной времени 10⁻⁵ с) с использованием ИК фильтров. Для калибровки фотодатчиков использовалась известная зависимость электросопротивления вольфрамовой нити от температуры [17]. Ошибка измерения температуры не превышала 1-2%.

В опытах танталовые нити быстро нагревались в среде азота до заданной температуры, которая далее автоматически поддерживалась постоянной. Исследования проводились в интервале температур 1500-2500°С и при давлении азота 150-600 *Торр*. Длительность стадии нагрева образца до постоянной температуры составила всего 5-7 $M \cdot c$, благодаря чему и стало возможным исследование кинетических особенностей азотирования тантала на самых начальных этапах взаимодействия. В опытах скорость нагрева образцов составила от 2.10⁵ до 5.10⁵ °/c.

Так как при азотировании тантала происходит увеличение веса образца, то за кинетикой следили посредством взвешивания образцов на разных этапах взаимодействия. Для определения привеса образцов были использованы аналитические весы ВЛР-20 r с точностью 10⁻⁵ r при весе металлической проволоки 10⁻² r.

Для того, чтобы проводить гравиметрические измерения, а также проследить за фазовыми и структурными превращениями, образцы были закалены на различных стадиях развития процесса путем автоматического отключения электронагрева. Последнее обеспечивало среднюю скорость закалки, равную V₃=10000 °/с в температурном интервале от T_{макс}=2500 до 1000°С. Микроструктура образовавшихся продуктов (нитридных фаз и твердого раствора) исследовалась с использованием оптической (Jenavert, Carl Zeiss Jena) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) "BS-300, Tesla". Идентификация фаз была проведена с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр "Дрон 3.0"). Для исследования поперечного сечения нитей были приготовлены металлографические микрошлифы. Последние подвергались тщательной шлифовке алмазными пастами марки АСМ с разной величиной зерна. Изучение микроструктуры и измерение толщин нитридных слоев проводились после окончательной шлифовки алмазной пастой АСМ1/0 и травления свежеприготовленным раствором HF:HNO3:H2SO4:H2O = 1:1:11 по объему [7] в течение 2-7 *с*. Непосредственно во время эксперимента были также произведены in situ измерения скорости химического тепловыделения (не приводятся) и электрического сопротивления образцов.

Результаты и их обсуждение

Как видно из фазовой диаграммы состояния (рис. 1), в системе тантал—азот присутствуют твердый раствор азота в тантале, а также Ta2N и TaN нитридные фазы [12, 18]. Азот растворяется в металле в значительных количествах, причем растворимость существенно возрастает при возрастании температуры (3.5 при 1000°С и около 12 ат.% при 2500°С). Согласно диаграмме состояния, нитридная фаза TaN стабильна до 2000°С; при высоких температурах она диссоциирует.



Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния бинарной системы Ta-N₂.

Исследования показали, что азотирование тантала сопровождается заметным увеличе – нием электросопротивлени я образца. При этом измерения электросопротивления проводились как при комнатной температуре периодическим прерыванием взаимодействия, так и непосредственно в ходе реагирования. На рис. 2 приведены кривые изменения электросопротивления нити при комнатной температуре ("холодное сопротивление") (рис. 2а) и во время высокотемпературного реагирования ("горячее сопротивление") (рис. 2б) для разных температур взаимодействия. Сравнивая эти два графика, можно заметить, что азотирование тантала в большей степени влияет на сопротивление нити при комнатной температуре. Прирост последнего может составить до 10 раз и выше. Что касается горячего сопротивления, то оно сначала скачкообразно увеличивается по сравнению со значением при комнатной температуре для металлической нити ($R_{20}\approx1.55 \ Om$) до 10 Om ($T=2000^{\circ}C$), что связано с резким увеличения при постоянной температуре, обусловленное азотированием тантала. Относительно быстрое увеличение текущего сопротивления в первые секунды взаимодействия, по всей ве-

роятности, связано с растворением азота в тантале, а последующее изменение – образованием нитридной фазы. Заметно, что чем выше температура азотирования, тем быстрее возрастает сопротивление на начальной стадии. Это объясняется интенсификацией процесса растворения, в результате чего азот, проникая в глубь металла, в большей мере влияет на величину электросопротивления.



Рис. 2. Кривые холодного (а) и горячего (б) сопротивления танталовой нити при разных температурах: 1— T=1500 °*C*, 2—2000, 3—2500. Р_{N2}=300 *Торр*.

На рис. 3 приведены кинетические кривые привеса азотирования тантала при разных температурах. Как видно из рисунка, на начальной стадии происходит быстрое увеличение массы нити, которое впоследствии резко затормаживается. Это явление связано с образованием как твердого раствора, так и нитридной фазы, и выражено тем сильнее, чем выше температура нити.

Для идентификации продуктов взаимодействия образцы, закаленные на разных стадиях процесса, были подвержены рентгенофазовому анализу. На рис. 4 приведена рентгенограмма азотированного тантала при 2000°С и 600 *Торр* с продолжительностью взаимодействия 30 *с.* Установлено, что в результате взаимодействия образуются нитридная фаза Ta2N и твердый раствор азота в тантале (Ta(N)). Этот фазовый состав наблюдался во всей P-T области исследований. Отметим, что при давлениях азота ниже атмосферного в литературе также отмечается образование только указанных фаз [7, 8, 10].



Рис. 3. Кинетические кривые привеса танталовой нити при разных температурах: 1— T=1500°С, 2 — 1750, 3 — 2000, 4 — 2250, 5 — 2500. Р_{N2}=300 *Торр.*



Рис. 4. Рентгенограмма азотированной танталовой нити: T=2000°*C*, P_{N2} =600*Topp*, t=30*c* (1—Ta₂N, 2—Ta(N)).

Для выяснения структуры и закономерностей роста образовавшейся диффузионной зоны были проведены металлографические исследования. С этой целью были изготовлены микрошлифы поперечного сечения прореагировавших образцов, которые показали, что при упомянутых условиях в системе тантал—азот образуется однослойная диффузионная зона (рис. 5). На СЭМ микроснимке видна также зона твердого раствора.



Рис. 5. Микрофотографии поперечного сечения танталовой нити: а) фрагмент: T=1500°C, P=300 *Topp*, t=200 *c*, б) T = 2500°*C*, P_{N2}= 600 *Topp*, t=0.5 *c*.

Влияние давления на кинетику процесса азотирования тантала было исследовано в интервале 150-600 *Торр.* На рис. 6 приведены кривые привеса танталовой нити для 2000 (а) и 2500°C (б) при разных давлениях. Из приведенных данных можно сделать вывод, что в исследованном интервале имеет место слабо выраженная зависимость скорости азотирования тантала от давления азота.

Обрабо тка гравиметрических и металлографических данных в координатах $(\Delta m)^2$ -t и δ^2 t показала, что эти процессы невозможно описать известным для диффузионных процессов параболическим законом. Последнее обусловлено несколькими причинами: наличием, хоть и слабой, зависимости скорости процесса от давления (рис. 6), откуда следует, что на поверхности образца не обеспечивается граничное условие первого рода, т.е. не реализуется условие неограниченной подачи реагента к поверхности; большими значениями растворимости (рис. 1) и скорости проникновения азота, в результате чего нарушается условие полубесконечной модели металла.



Рис. 6. Кривые привеса танталовой нити. а) Т=2000°С, б) = 2500°С: ◊ - 150 Торр, △ - 300 Торр, • - 600 Торр.

На микрошлифах образцов были измерены толщины полученного нитридного слоя (рис. 7). Как и в случае гравиметрических данных, в этом случае также наблюдается слабая зависимость от давления. Причем эта зависимость ослабевает при увеличении давления азота (особенно при P_{N2}>300 *Торр*).

Сопоставляя значения коэффициентов диффузии, полученные в ранних работах [6, 7, 10], и результаты настоящего исследования, можно заметить, что при сравнительно низких значениях давления азота (до 300 *Topp*) и температуры (ниже 2000°С) образование нитридного слоя наблюдается не с самого начала процесса (см. рис. 7, кривые, соответствующие давлению 150 *Topp*, и рис. 8, кривые 1 и 2), а спустя определенный отрезок времени, несмотря на ощутимые значения привеса (рис. 3). С повышением температуры нити и давления азота образование нитридного слоя наблюдается на более ранних стадиях превращения. Исходя из того, что, согласно литературным данным [6,7], значение коэффициента диффузии азота в твердом растворе превышает его значения в нитридном слое, можно заключить, что в исследованных условиях азотирование тантала происходит эстафетным механизмом. На начальных стадиях взаимодействия происходит только образование твердого раствора, а спустя некоторое время формируется нитридный слой, далее они растут вместе. Увеличение температуры и давления приводит к одновременному образованию этих продуктов.



Рис. 7. Временная зависимость толщины нитридного слоя (Ta₂N). Влияние температуры и давления: a) T=2000°*C*, б) =2500: \Diamond P_{N2}=150 *Topp*, Δ - 300 *Topp*, \bullet - 600 *Topp*.



Рис. 8. Временная зависимость толщины нитридного слоя (Ta2N) при разных температурах: 1 – T=1500°C, 2 – 1750, 3 – 2000. P_{N_2} =300 *Topp.*

Резюмируя, можно отметить, что впервые исследованы кинетические закономерности начальных стадий (начиная с первых миллисекунд) азотирования тантала при изотермических условиях в широком температурном интервале (1500-2500°С) и при давлении азота ниже атмосферного. Было установлено следующее.

В пределах всего исследованного интервала температура–давление–время имеет место образование твердого раствора и нитридного слоя Ta₂N.

При сравнительно низких давлениях азота (150-300 *Торр*) происходит поэтапное образование и последующий совместный рост твердого раствора и нитридной фазы. При более высоких значениях давления азота эти два процесса с самого начала протекают одновременно.

В исследованных условиях кинетика азотирования тантала не описывается известным параболическим законом, что обусловлено как особенностями растворения азота и образования и последующего роста нитридного слоя для образца конечного размера, так и ограниченной скоростью подачи азота к поверхности металла.

ՏԱՆՏԱԼԻ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԻՉՈԹԵՐՄ ԱՉՈՏԱՅՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ

Ծ. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ, Հ. Ն. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Հ. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Մույն աշխատանքում ներկայացված են գազային ազոտի միջավայրում տանտալի բարձրջերմաստիձանային իզոթերմ ազոտացման կինետիկական օրինաչափությունները։ Ուսումնասիրությունները կատարվել են էլեկտրաթերմոգրաֆիական մեթոդով՝ 1500-2500օС ջերմաստիձանային միջակայքում, 150-600 Տորր ձնշման պայմաններում։ Յույց է տրվել, որ նշված պայմաններում ձևավորված դիֆուզիոն զոնան կազմված է տանտալում ազոտի պինդ լուծույթից և Ta2N նիտրիդային ֆազից։ Կինետիկական տվյալների մշակումից պարզվել է, որ տանտալի ազոտացումը ջերմաստիձանի և ձնշման հետազոտված տիրույթում չի նկարագրվում պինդֆազային ռեակցիաների համար գրականությունում հայտնի պարաբոլական օրենքով։ Վերջինս պայմանավորված է մի կողմից՝ վերջավոր չափսի նմուշների համար պինդ լուծույթի և նիտրիդային ֆազի ձևավորման ու հետագա աձի առանձնահատկություններով, մյուս կողմից՝ ազոտի տրման սահմանափակ արագությամբ։

KINETICS OF HIGH-TEMPERATURE NITRIDATION OF TANTALUM UNDER ISOTHERMAL CONDITIONS

Ts. A. ADAMYAN¹, H. N. STEPANYAN¹, H. A. CHATILYAN² and S. L. KHARATYAN^{1,2}

¹Yerevan State University
1, A. Manoukyan Str., 0025, Yerevan, Armenia
²A.B. Nalbandyan Inst c
itute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P.Sevak Str., 0014, Yerevan, Armenia
E-mail: tsoviko@gmail.com

Kinetics of the very initial stages of tantalum nitridation was investigated at high-temperature (T=1500-2500°C) range under isothermal conditions and nitrogen pressure P_{N2} =150-600 *Torr* by electrothermographical method. Process features were investigated by following independent analyses: gravimetric, metallographic and conductometric methods.

It was established that:

 Ta_2N nitride phase and solid solution were formed within whole investigated temperature-pressure-time range;

Step-by-step formation of solid solution and nitride layer was observed at relatively low nitrogen pressures (150-300 *Torr*), while at high pressures both processes occured simultaneously from the beginning of the process;

Kinetics of tantalum nitidation does not described by well-known parabolic low under investigated conditions. This is due to features of nitrogen solution in Ta and nitride layer formation and growth for finite size samples, as well as limited supply of nitrogen to the metal surface.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Merzhanov A.G. // Ceramics International, 1995, v. 21, p. 371.
- [2] Borovinskaya I.P. // Pure and Appl. Chem., 1992, v. 64, Nº7, p. 919.
- [3] Agrafiotis Ch.C., Puszynski J.A., Hlavacek V. // Combust. Sci. And Tech., 1991, v. 76, p. 187.
- [4] Mukasyan A.S., Marasia J.A., Filimonov I.A., Varma A. // Combust. Flame, 2000, v. 122, Nº3, p. 368.
- [5] Yeh C.L., Liu E.W., Chang Y.C. // Journal of the European Ceramic Society, 2004, v. 24, issue 15-16, p. 3807.
- [6] Osthagen K., Kofstad P. // Journal of the Less-common Metals, 1963, v. 5, p.7.
- [7] *Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М.* // Металлы, 1980, №5, с. 223.
- [8] Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М.// Металлы, 1980, №1, с. 194.
- [9] Rafaja D., Lengauer W., Wiesenberger H. // Acta mater., 1998, v. 46, №10, p. 3477.
- [10] Wiesenberger H., Lengauer W., Ettmayer P. // Acta mater., 1998, v. 46, №2, p. 651.
- [11] Zhou Zh., Stangle G.C. // Journal of Materials Science, 1995, v. 30, p. 3256.
- [12] Gruner W., Wollein B., Lengauer W. // Microchimica Acta, 2004, v. 146, p. 1.
- [13] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A. // Intern. J. of SHS, 1999, v.8, №1, p. 31.
- [14] High-Speed Scanning Electrothermography. Booklet. SHS Kinetics Research Group, A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS of Armenia. NFSAT Commercialization of Products/Results Support Program, Yerevan, 2006.
- [15] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H. // Mater. Res. Bull., 2008, v.43, issue 4, p. 897.
- [16] Adamyan Ts.A., Kharatyan S.L. // Journal of Alloys and Compounds, 2010, v. 496, p. 418.
- [17] Таблицы физических величин. Справочник / под ред. акад. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
- [18] Phase diagram database TAPP 2.2.