

ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ Ti-Zr-N₂-H₂

УДК 541.44:546:546.3

А. Г. Алексанян, С. К. Долуханян, А. Г. Акопян,
В. М. Бейбутян, В. Ш. Шехтман

Институт химической физики НАН РА, 375044 Ереван, Республика Армения

Изучены процессы горения смесей порошков металлов Ti и Zr в азоте (10–70 атм) с последующим сжиганием полученных α-сплавов в водороде и горения порошков Ti-Zr в смеси N₂ и H₂. Выявлены оптимальные условия получения однофазных азотсодержащих сплавов и однофазных гидридонитридов с высокой концентрацией водорода. Исследовано влияние второго металла (Zr) на закономерности процессов горения, на повышение растворимости водорода в α-сплавах и термостабильность полученных гидридонитридов. Выявлена гомогенизирующая роль водорода в процессах горения.

Процессы горения металлов IV группы в двух реагирующих газах (азоте и водороде) изучены в [1–3]. В этих работах установлены основные закономерности горения и получения гидридонитрида титана и гидридонитрида циркония с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой. В настоящей работе исследовалось горение смесей порошков титана и циркония в атмосфере азота и смешанной (N₂+H₂) атмосфере. Изучено влияние второго металлического компонента в сочетании с азотом на формирование структуры в процессе синтеза гидридонитридных фаз.

Исследования проводились по стандартной методике самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4]. В экспериментах использовали порошки титана марки ПТС (дисперсностью < 63 мкм) и циркония марки ПЦРК-1, азот марки «ч» и водород электролизной чистоты. Конечные продукты подвергали химическому анализу на азот и водород, рентгенофазовому анализу (ДРОН-0,5) и дифференциально-термическому анализу (Q-1500).

Изучались составы $x\text{Ti} + (100 - x)\text{Zr}$, где x — массовая концентрация. В первой серии экспериментов шихту сначала сжигали в атмосфере азота в интервале давлений 10–100 атм. Полученные продукты горения измельчали и повторно сжигали в атмосфере водорода при $p_{\text{H}_2} = 10$ атм. Во второй серии экспериментов горение указанной шихты осуществлялось сразу в смеси газов при $p_{\text{N}_2}/p_{\text{H}_2} = 60/10$ атм.

Подобно чистым металлам система Ti-Zr-N₂ при низких давлениях азота ($p = 10$ – 20 атм, относительная плотность $\Delta = 0,65$) ведет себя иначе, чем при высоких ($p \geq 70$ атм). Полученные при $p = 10$ атм спеченные образцы серо-желтого цвета легко размельчались и не имели признаков плавления. Отсюда следует, что процесс горения осуществлялся по твердофазному механизму. Продукты горения одновременно содержали нитридные фазы и α-фазы на основе ГПУ-структур обоих металлов.

Эксперименты, проведенные в области более высоких давлений азота (> 20 атм), показали, что продукты горения во всем диапазоне исследований двухфазные.

На рис. 1 представлена зависимость температуры горения T_f от соотношения компонентов Ti/Zr при $p_{\text{N}_2} = 10$ и 70 атм. Значения T_f во всем диапазоне Ti/Zr ниже тем-

Таблица 1

Характеристика продуктов горения системы Ti-Zr-N₂-H₂

Состав шихты, %	Химический и фазовый составы продуктов горения в азоте ($\Delta = 0,65$, $p_{N_2} = 70$ атм)		Химический и фазовый составы продуктов горения азотированных образцов насыпной плотности в водороде ($p_{H_2} = 10$ атм)		
	Ti/Zr	N ₂ , %	Фазовый состав	H ₂ , %	N ₂ , %
90/10	7,22	ГПУ-тв. р. N ₂ в α -сплаве, ГЦК-(Ti, Zr) N (следы)	2,45	6,99	ГПУ Ti _{0,94} Zr _{0,06} N _{0,27} H _{1,36}
80/20	7,57	ГПУ-тв. р. N ₂ в α -сплаве, ГЦК-(Ti, Zr) N (следы)	2,36	6,87	ГПУ Ti _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,27} H _{1,39}
70/30	6,13	ГПУ-тв. р. N ₂ в α -сплаве, ГЦК-(Ti, Zr) N (следы)	1,98	5,77	ГПУ Ti _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,25} H _{1,20}
60/40	7,02	ГПУ-тв. р. N ₂ в α -сплаве, ГЦК-(Ti, Zr) N (следы)	1,90	5,10	ГПУ Ti _{0,75} Zr _{0,25} N _{0,23} H _{1,21}
50/50	5,31	ГПУ-тв. р. N ₂ в α -сплаве, ГЦК-(Ti, Zr) N (следы)	1,88	4,24	ГПУ Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,19} H _{1,22}
40/60	7,10	ГПУ-тв. р. N ₂ в α -сплаве, ГЦК-(Ti, Zr) N (10 %)	Не взаимодействует с H ₂		
30/70	7,48	ГПУ-тв. р. N ₂ в α -сплаве, ГЦК-(Ti, Zr) N	»		
20/80	9,58	ГЦК-(Ti, Zr) N, ГПУ-тв. р. N ₂ в α -сплаве	»		
10/90	9,08	ГЦК-(Ti, Zr) N	»		

Примечание. Первой указана доминирующая фаза; тв. р. — твердый раствор.

ператур горения соответствующих металлов в азоте. По-видимому, в данных условиях взаимное разбавление металлов понижает температуру горения. Соотношение Ti/Zr играет существенную роль при $p = 70$ атм. Так, горение составов, богатых титаном, идет через плавление металлов по жидкофазному механизму, о чем свидетельствует внешний вид продуктов горения — оплавление и металлический блеск сплавов [5]. Измеренные аномально низкие значения T_r , которые не характерны для реакций азотирования чистых металлов при сравнительно высоких (70 атм) давлениях азота, свидетельствуют о сложном характере процессов, протекающих в зоне горения. По мере возрастания доли Zr (> 50 %) образцы получают неплавленные, без металлического блеска, что свидетельствует о твердофазном механизме взаимодействия.

В табл. 1 представлены результаты химического и рентгенофазового анализов горения при $p_{N_2} = 70$ атм. Из таблицы видно, что при горении в азоте составов, богатых титаном, в основном образуются твердые растворы азота в α -сплаве с ГПУ-решеткой и малое количество сложного нитрида с ГЦК-решеткой. Циркония, титана и индивидуальных нитридов в конечных продуктах не обнаружено.

В результате горения указанной двухфазной системы в атмосфере водорода образуются однофазные сложные гидридонитриды с ГПУ-решеткой. Реакция горения начинается при экзотермическом взаимодействии азотированного α -сплава с водородом, вследствие чего развиваются температуры 600–700 °С. Реакция горения азотированных сплавов в водороде сопровождается также гомогенизацией фазового состава. При этом исчезает ку-

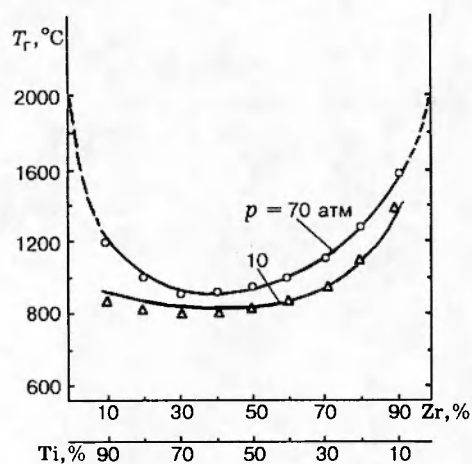


Рис. 1

Рис. 1. Температура горения состава Ti-Zr в азоте ($\Delta = 0,65$)

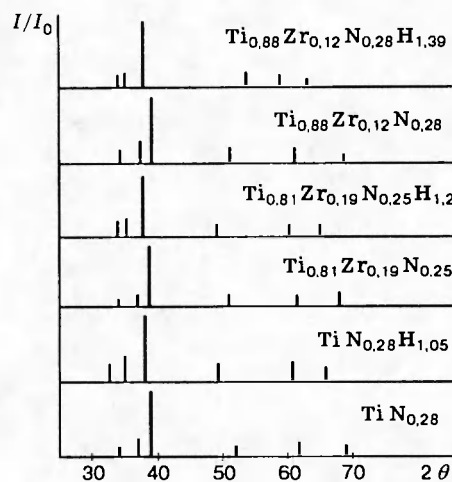


Рис. 2

Рис. 2. Штрих-диаграммы сложных гидридонитридов на основе Ti и Zr

бическая нитридная фаза, а концентрация азота в однофазном продукте понижается на 1–2 %. Рентгеновские штрих-диаграммы для исходного азотированного сплава и гидридонитрида, полученного после взаимодействия с водородом, представлены на рис. 2.

Известны [6] традиционные условия гомогенизации (1000 °C и многочасовая выдержка в вакууме или инертной атмосфере) для аналогичной системы Ti + TiN, необходимые для получения однофазного твердого раствора азота в титане. По сравнению с этим фазовая гомогенизация за счет тепла экзотермической реакции в режиме горения в водороде обеспечивает существенное сокращение времени процесса, поскольку протекает со скоростью, близкой к скорости горения. Отметим также, что гомогенизация в режиме горения в атмосфере водорода ранее наблюдалась при изучении СВС-процессов в системах Ti-N-H, Zr-N-H, Zr-Nb-N-H, Ti-V-N-H [1–3, 5, 7].

Полученные результаты подтверждают обнаруженную ранее необычную особенность поведения водорода в твердых растворах внедрения. Действительно, согласно [1] α -твердый раствор азота (до 25 ат. % N) в титане дополнительно принимает значительное количество водорода (до 40–45 ат. % H). В сплавах титана с цирконием эта тенденция сохраняется и даже усиливается. Из табл. 2 видно, что, например, для композиции Ti/Zr = 80/20 α -твердый раствор азота при горении в водороде образует сложный гидридонитрид, содержащий 11 ат. % N и 52 ат. % H (для сравнения ГЦК-TiN₂ содержит 66 ат. % H₂).

Как видно из табл. 2, введение водорода в ГПУ-решетку α -сплава на основе Ti и Zr ведет к заметному росту параметра a и еще более резкому возрастанию параметра c . Таким образом, процесс сопровождается весьма существенным объемным эффектом. Так, для композиции Ti/Zr = 80/20 приращение объема ячейки при горении в азоте составляет 1,65 % по сравнению с чистым титан-циркониевым сплавом того же состава, а при последующем горении в водороде объем ячейки увеличивается дополнительно на 8,7 %. Обратим внимание на значительное возрастание осевого соотношения c/a при внедрении

Таблица 2

Параметры решетки сложных гидридонитридов

Соединение	Соотношение металлов Ti/Zr, %	Параметры кристаллической решетки, Å		
		a	c	c/a
Ti	—	2,950	4,686	1,58
Тв. р. N ₂ в Ti [1]	—	2,993	4,859	1,62
TiN _{0,28} H _{1,05}	—	3,044	5,089	1,67
Ti _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,31}	80/20	3,01	4,869	1,61
Ti _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,28} H _{1,39}	80/20	3,06	5,110	1,66
Ti _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,25}	70/30	3,03	4,885	1,61
Ti _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,25} H _{1,20}	70/30	3,08	5,160	1,67
Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,25}	50/50	3,01	4,862	1,61
Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,19} H _{1,22}	50/50	3,13	5,119	1,63
Zr	—	3,25	5,14	1,58
Тв. р. N ₂ в Zr	—	3,27	5,47	1,67
ZrN _{0,28} H _{1,06} [2]	—	3,27	5,52	1,68

водорода, что, по-видимому, будет представлять интерес при кристаллохимическом анализе распределения атомов неметалла по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам в металлической подрешетке сложной системы.

В табл. 1 представлены также результаты горения составов, богатых цирконием, в которых основной фазой является твердый раствор азота в сплаве на основе циркония либо на основе кубического нитрида циркония. В этой области по данным рентгенофазового анализа не обнаружено соединений на основе Ti. Аналогично [1, 2], где показано, что богатые азотом твердые растворы титана и циркония не взаимодействуют с водородом, указанные гетерофазные азотсодержащие сложные соединения на основе циркония (> 50 %) в режиме горения ведут себя таким же образом.

В другой серии экспериментов горение состава $x\text{Ti} + (100 - x)\text{Zr}$ проводилось в смеси азот — водород при $p_{\text{N}_2}/p_{\text{H}_2} = 60/10$ атм. Температуры горения в этих условиях не превышали 1100 °С (табл. 3), тогда как в случае чистого титана они достигали 1500 °С [1]. Понижение температур горения можно объяснить одновременным присутствием циркония и водорода. Наличие водорода в реакционной зоне тормозит реакцию доазотирования и способствует образованию однофазных сложных гидридонитридов. Интересно отметить, что образующиеся при этом гидридонитриды имеют дефицит по водороду и способны в режиме горения реагировать с водородом (10 атм), добирая его почти до предельных значений (табл. 4). Температуры горения в водороде характерны для СВС-гидридных реакций (600–700 °С) [8]. В богатых цирконием составах (> 50 %) аналогичного влияния водорода

Таблица 3

Горение шихты Ti + Zr в смеси газов ($p_{\text{N}_2}/p_{\text{H}_2} = 60/10$ атм, $\Delta = 0,65$)

Ti/Zr, %	T _г , °С	Фазовый состав продуктов
100/0	1500	TiN _x H _y (ГПУ) + TiN (ГЦК)
80/20	1100	Ti _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,24} H _{0,28} (ГПУ)
70/30	950	Ti _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,26} H _{0,30} (ГПУ)
60/40	1000	Ti _{0,75} Zr _{0,25} N _{0,29} H _{0,29} (ГПУ)
50/50	887	Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,25} H _{0,27} (ГПУ)
40/60	1200	(Zr, Ti)N (ГЦК) + тв. р. N ₂ в α-сплаве (ГПУ)

Таблица 4

Гидридонитриды на основе титана и циркония

Продукты горения состава $x\text{Ti} + (100 - x)\text{Zr}$ в смеси газов ($p_{\text{N}_2}/p_{\text{H}_2} = 60/10$ атм)			Повторное сжигание продуктов в водороде ($p_{\text{H}_2} = 10$ атм)		
Формула гидридонитрида	Массовый состав, %		Формула гидридонитрида	Массовый состав, %	
	H ₂	N ₂		H ₂	N ₂
Ti _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,24} H _{0,28}	0,51	5,93	Ti _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,23} H _{1,14}	2,00	5,70
Ti _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,26} H _{0,30}	0,51	6,12	Ti _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,24} H _{1,20}	1,98	5,60
Ti _{0,75} Zr _{0,25} N _{0,29} H _{0,29}	0,46	6,50	Ti _{0,75} Zr _{0,25} N _{0,25} H _{1,16}	1,80	5,60
Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,25} H _{0,27}	0,41	5,31	Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,19} H _{1,06}	1,58	4,06

не обнаружено.

Для определения термостабильности сложных гидридонитридов проводился дифференциально-термический анализ на дериватографе Q-1500. Данные этого анализа показали, что присутствие Zr несколько понижает термостабильность гидридонитридов по сравнению с термостабильностью гидридонитрида титана [7] (табл. 5). Соотношение металлов влияет, по-видимому, и на механизм разложения. На рис. 3 представлены термограммы разложения гидридонитрида титана и сложных гидридонитридов на основе сплавов титана с цирконием.

В заключение заметим, что эксперименты в режиме СВС показали возможность образования из смеси металлических порошков однофазного продукта — твердого раствора на основе титана с малым содержанием азота. Об этом же свидетельствуют и сравнительно низкие температуры синтеза (по-видимому, за счет эндотермического процесса взаимного растворения металлических компонентов). Интересно, что путем последующих циклов сжигания в водороде (дегидрирование) удастся понизить содержание азота в полученном бинарном сплаве Ti+Zr. При этом наличие водорода оказывается полезным с точки зрения возможного диспергирования сплавов.

Итак, в работе показана принципиальная возможность горения азотированных α -сплавов Ti-Zr в водороде с образованием богатых водородом сложных гидридонитридов различных составов. Выявлено значительное расширение области твердого раствора внедрения на основе α -модификации в сплавах Ti-Zr. Продемонстрирована гомогенизирующая роль водорода в волне горения гетерофазных продуктов азотирования.

Процессы горения многокомпонентных систем в азоте и водороде обеспечивают определенные преимущества при выявлении фазовых областей на многокомпонентных диаграммах состояния.

Таблица 5

Термическая стабильность гидридонитридов на основе Ti-Zr

Ti/Zr, %	Продукты горения	Температура эндотермических эффектов (°С) на этапах разложения		
		I	II	III
100/0	TiN _{0,28} H _{1,05}	500	560	700
80/20	Ti _{0,88} Zr _{0,12} N _{0,27} H _{1,36}	460	540	635
70/30	Ti _{0,81} Zr _{0,19} N _{0,25} H _{1,20}	448	550	740
50/50	Ti _{0,65} Zr _{0,35} N _{0,23} H _{1,21}	435	540	760

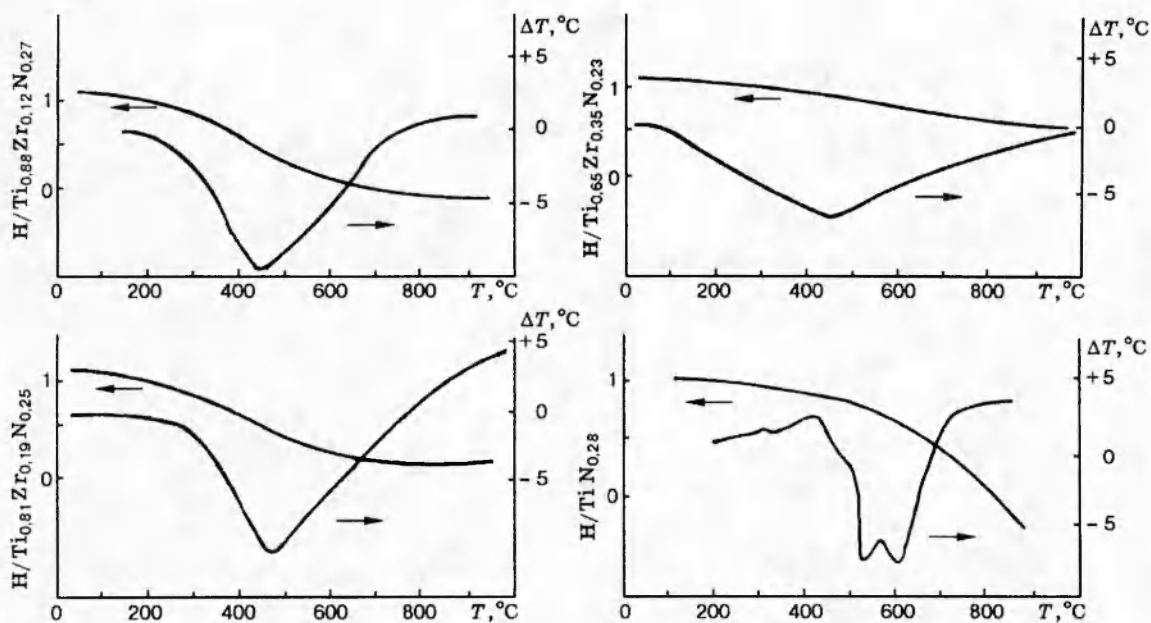


Рис. 3. Кривые дифференциально-термического анализа гидронитридов Ti-Zr

ЛИТЕРАТУРА

1. Долуханян С. К., Алексанян А. Г., Сейранян Г. Б. и др. Синтез гидронитридов титана в режиме горения // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 1. С. 136–140.
2. Долуханян С. К., Алексанян А. Г., Налбандян А. Б., Мержанов А. Г. Исследование процесса горения циркония в смеси газов азота и водорода // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 3. С. 73–77.
3. Dolukhanyan S. K., Aleksanian A. G., Nakobian A. G. Interaction of hafnium with hydrogen and nitrogen in the combustion regime // Int. J. Hydrogen Energy. 1995. V. 20, N 5. P. 391–395.
4. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366–369.
5. А. с. 1827394. Способ получения азотсодержащих тугоплавких сплавов / С. К. Долуханян, А. Г. Акопян, А. Г. Алексанян, Н. Н. Агаджанян, Р. А. Каримян.
6. Самсонов Г. В., Антонова М. М., Морозов В. В., Тимофеева И. И. Исследование взаимодействия водорода с тугоплавкими фазами внедрения // Отчет Ин-та математики АН УССР и Киев. политехн. ин-та. 1967–1970.
7. Симонян С. С., Агабабян Э. В., Алексанян А. Г., Долуханян С. К. Термическое разложение гидридов и гидронитридов металлов IV группы // Порошковая металлургия. 1993. № 5.
8. Долуханян С. К., Нерсисян М. Д., Налбандян А. Б. и др. Горение переходных металлов в водороде // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231, № 6. С. 675–678.

Поступила в редакцию 23/X 1995 г.,
в окончательном варианте — 12/II 1996 г.