

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ Zr-Nb-C

УДК 541.122:546:547

Н. Н. Агаджанян, С. К. Долуханян

Институт химической физики НАН РА,
375044 Ереван

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза изучены закономерности горения системы Zr-Nb-C в аргоне, азоте и смеси азота и водорода. При горении в аргоне отклонение от стехиометрии по углероду способствует взаимному растворению образующихся фаз и приводит к формированию однофазных сложных карбидов. Показано гомогенизирующая роль водорода в процессе формирования сложных продуктов горения системы Zr-Nb-C-N-H. Установлено, что в системе Zr-Nb-C-N-H происходит конкуренция влияний азота, водорода и углерода. Построены концентрационные треугольники системы Zr-Nb-C, на которой представлена эволюция фазового состава продуктов горения в зависимости от реакционной среды.

При проведении экспериментов использовался метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1], который позволил организовать быстрое высокотемпературное взаимодействие реагентов за счет тепла химической реакции, а также широко варьировать параметрами процесса при изучении горения многокомпонентных систем. В данной работе этот метод рассматривается не только как способ получения различных ценных материалов, но и как метод изучения физико-химических процессов в многокомпонентных системах, где имеется множество путей протекания реакций, приводящих к образованию сложных соединений или твердых растворов.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей горения системы Zr-Nb-C в различных средах (Ar, N₂ и смесь N₂ с H₂) и синтез сложных неорганических материалов на основе Zr-Nb.

Известно, что подобные фазы внедрения, благодаря одновременному влиянию составляющих элементов (С, N, H), приобретают комплекс практически важных физико-механических свойств. Ранее в работе [2] традиционным методом были синтезированы карбиды Zr_xNb_{1-x}C при T = 2000 °С в течение 4–6 ч. Позже более подробно эта система изучалась в [3], где построено изотермическое сечение при T = 2000 °С. Методом СВС при горении ниобия с цирконием и углеродом в газообразном и жидком азоте [4] был получен ряд однофазных карбонитридов.

Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления. Температуру и скорость горения измеряли термоэлектрическим методом с использованием вольфрамрениевых термопар. В качестве исходных использовали порошки циркония марки ПЦРК-1 и ниобия (для электронной техники) дисперсностью < 60 мкм, ламповую сажу, чистый газообразный азот, аргон марки А и водород электролизной чистоты. Соотношение металлов в шихте xZr+(1-x)Nb+yC варьировали в пределах 0,1 ≤ x ≤ 0,9, содержание углерода — 0,4 ≤ y ≤ 0,9. Исходную смесь прессовали в цилиндрические таблетки диаметром ~ 20 мм

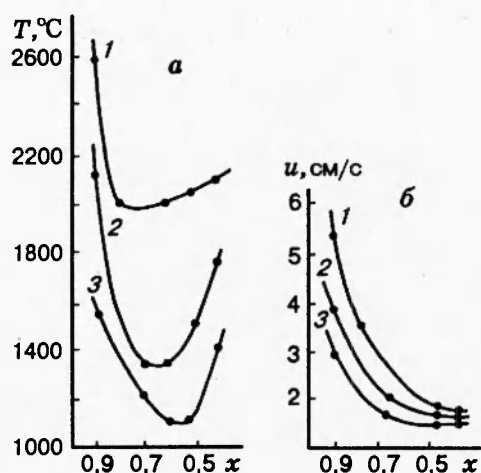


Рис. 1. Зависимость температур (а) и скоростей горения (б) от соотношения Zr/Nb в системе Zr-Nb-C при содержании углерода $y = 0,9$ (1), $0,7$ (2) и $0,6$ (3)

с относительной плотностью 0,6. Продукты горения изучали с помощью химического и рентгенофазового анализов.

При горении системы $x\text{Zr} + (1-x)\text{Nb} + y\text{C}$ в атмосфере аргона были установлены пределы горения по углероду и ниобию. Результаты экспериментов представлены в табл. 1. Нижний предел горения исследуемой системы по углероду соответствует $y = 0,4$, за исключением состава $0,4\text{Zr} + 0,6\text{Nb}$, где горение прекращается раньше, при $y = 0,6$. Предел горения по Nb составляет 0,7 атомных долей. При большем содержании ниобия шихта не воспламеняется ни при каких концентрациях углерода, что можно объяснить различной активностью Zr и Nb по отношению к углероду. Известно, что в режиме горения реакция $\text{Zr} + \text{C}$ легко инициируется, тогда как в аналогичных условиях реакция $\text{Nb} + \text{C}$ осуществляется с трудом [5].

Пока доля Zr в смеси высока, горение реализуется за счет реакции $\text{Zr} + \text{C}$, а ниобий вовлекается в процесс уже во фронте горения. Ниобий в этих условиях реакцию горения самостоятельно вести не может и первоначально играет роль разбавителя. Этим можно объяснить понижение температуры и скорости горения (рис. 1). Конечно, Nb — не инертный разбавитель и в какой-то мере вносит свой вклад в процесс горения.

Продуктами горения системы Zr-Nb-C в аргоне являются однофазные сложные карбиды с ГЦК-структурой, либо смесь карбидов циркония и ниобия (см. табл. 1). Анализ фазового состава продуктов позволил выявить тенденцию к образованию однофазных сложных карбидов при понижении содержания углерода почти для всех соотношений металлов, а в составах с одинаковым содержанием углерода — при уменьшении доли Nb (см. табл. 1). Было также установлено, что при атомном содержании углерода в шихте ниже содержания циркония также образуются однофазные сложные карбиды. Поскольку реакцию горения ведет Zr, то при его недостатке, по-видимому, образуется нестехиометрический карбид в области гомогенности ZrC , который в дальнейшем (благодаря развиваемым высоким температурам) взаимодействует с Nb, вовлекая его в процесс карбидизации. В результате образуется сложный однофазный карбид $\text{Zr}_x\text{Nb}_{1-x}\text{C}_y$.

При $y > x$ продукты горения обязательно двухфазные, так как имеются все условия для образования двух самостоятельных карбидов. Реакцию карбидизации схематически

Таблица 1

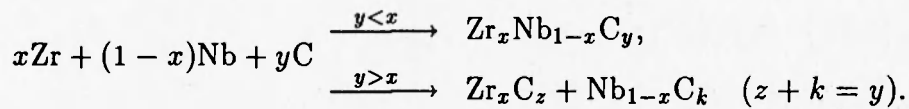
Шихта	[C], %	Фазовый состав	a , Å
0,9Zr+0,1Nb+0,9C	10,68	ZrC+NbC (сл)	4,707
0,9Zr+0,1Nb+0,7C	8,7	ZrC	4,690
0,9Zr+0,1Nb+0,6C	7,1	ZrC	4,664
0,9Zr+0,1Nb+0,5C	6,08	ZrC+Zr (сл)	4,698
0,9Zr+0,1Nb+0,4C	4,88	ZrC+Zr (м)	4,699
0,7Zr+0,3Nb+0,9C	10,95	ZrC+NbC (м)	4,694
0,7Zr+0,3Nb+0,7C	8,81	ZrC+NbC (м)	4,689
0,7Zr+0,3Nb+0,6C	6,6	ZrC	4,697
0,7Zr+0,3Nb+0,5C	5,95	ZrC	4,660
0,7Zr+0,3Nb+0,4C	4,65	ZrC	4,662
0,6Zr+0,4Nb+0,9C	10,7	ZrC+NbC	4,690
0,6Zr+0,4Nb+0,7C	8,76	ZrC+NbC	4,686
0,6Zr+0,4Nb+0,6C	7,39	ZrC+NbC (сл)	4,682
0,6Zr+0,4Nb+0,4C	4,85	ZrC	4,666
0,5Zr+0,5Nb+0,9C	10,02	ZrC+NbC	4,685
0,5Zr+0,5Nb+0,7C	8,85	ZrC+NbC	4,681
0,5Zr+0,5Nb+0,6C	7,06	ZrC+NbC (м)	4,682
0,5Zr+0,5Nb+0,5C	5,89	ZrC	4,680
0,5Zr+0,5Nb+0,4C	5,15	ZrC	4,645
0,4Zr+0,6Nb+0,9C	10,3	ZrC+NbC	4,680
0,4Zr+0,6Nb+0,6C	7,07	ZrC+NbC	4,695

Примечание. a — параметр кристаллической решетки ZrC, [C] — массовая доля связанного углерода, сл — следы, м — малая концентрация.

Таблица 2

Расчетная формула конечного продукта	[C], %	a, Å
Zr _{0,9} Nb _{0,1} C _{0,91}	10,68	4,706
Zr _{0,9} Nb _{0,1} C _{0,72}	8,7	4,690
Zr _{0,9} Nb _{0,1} C _{0,58}	7,1	4,663
Zr _{0,7} Nb _{0,3} C _{0,54}	6,6	4,697
Zr _{0,7} Nb _{0,3} C _{0,47}	5,95	4,660
Zr _{0,7} Nb _{0,3} C _{0,37}	4,65	4,663
Zr _{0,6} Nb _{0,4} C _{0,39}	4,85	4,666
Zr _{0,5} Nb _{0,5} C _{0,48}	5,89	4,679
Zr _{0,5} Nb _{0,5} C _{0,42}	5,15	4,645

можно представить так:



Отсюда следует, что основное условие формирования однофазных сложных карбидов — поддержание соотношения $y < x$ в исходной шихте. С увеличением «нестехиометричности» шихты наблюдается тенденция к образованию сложных однофазных карбидов. В табл. 2 приведены характеристики синтезированных сложных карбидов.

Результаты исследования горения системы Zr–Nb–C удобно представить графически на концентрационном треугольнике Zr–Nb–C (подобно фазовым диаграммам) (рис. 2). Обычно тройные диаграммы состояния строятся на основе серии изотермических и политермических разрезов путем быстрой закалки исследуемых образцов с последующим фазовым анализом закаленных продуктов [6]. При этом допускается, что при закалке фиксированы именно те фазы, которые существовали при этой температуре.

В данном случае концентрационный треугольник построен не в изотермических условиях. Каждой точке диаграммы соответствует определенная температура горения, свойственная конкретной концентрации компонентов. Учитывая, что СВС-реакции быстротечные (2–15 см/с) и охлаждение продуктов происходит в течение нескольких минут, можно считать, что продукты в какой-то мере «закалены» — каждый при своей температуре горения. Ясно, что такое представление нельзя считать изотермическим разрезом тройной диаграммы состояния. Тем не менее, оно с определенными оговорками допускает сравнение с известной диаграммой состояния указанной системы. Как видно из рис. 2, а, однофазные продукты образуются в области I, ширина которой сужается с увеличением содержания Nb. Вне указанной области зафиксированы двухфазные поля. При сопоставлении этого концентрационного треугольника с диаграммой состояния аналогичной системы, представленной в [3], можно заметить, что серьезных противоречий нет, хотя принципы постро-

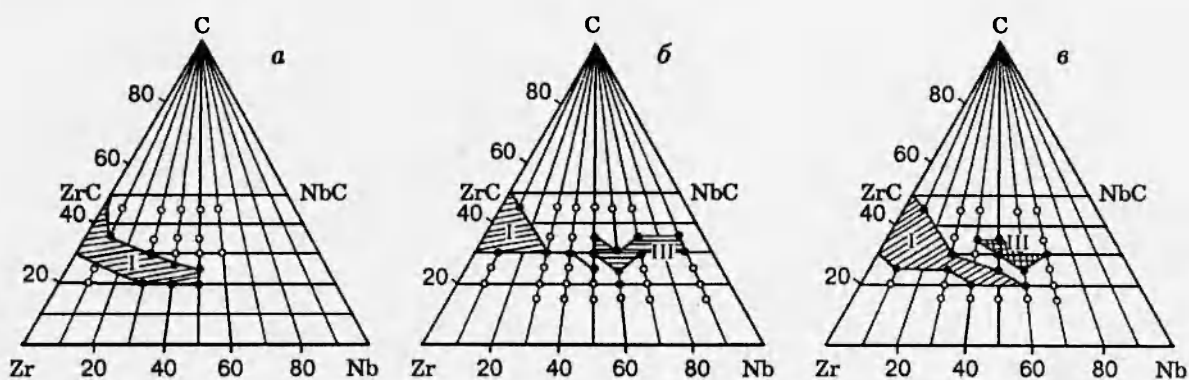


Рис. 2. Фазовая диаграмма продуктов системы Zr-Nb-C при горении в аргоне (а), азоте (б) и смеси азот-водород (в)

ения сильно различаются.

На рис. 2,б представлен концентрационный треугольник системы Zr-Nb-C при горении в атмосфере азота. Надо отметить, что в данном случае удалось реализовать СВС-процесс во всем диапазоне изменений соотношений металлов и углерода, т. е. увеличить область воспламенения. Продуктами горения являются однофазные соединения с ГЦК-решеткой (сложные карбонитриды) либо смесь карбидов, нитридов, карбонитридов циркония и ниобия.

При изучении закономерностей формирования продуктов горения установлено, что в зависимости от параметров процесса происходит смена режимов горения: от фильтрационного к безгазовому. Так, предельные составы $Zr_{0,3}Nb_{0,7}C_y$ и $Zr_{0,1}Nb_{0,9}C_y$, где $0,4 \leq y \leq 0,9$, которые не воспламенялись в аргоне, легко горели в азоте. Ясно, что здесь реакцию горения ведет азот. Однако конечными продуктами горения, особенно в составах с высоким содержанием углерода, в основном являются карбиды. На основании полученных результатов можно утверждать, что во фронте горения образуются твердые растворы азота в металлах. В процессе догорания присутствие необходимого количества углерода способствует реализации реакции твердый раствор N_2 в смеси металл — углерод, приводящей к формированию карбидных фаз. Здесь, вероятно, присутствие углерода тормозит стадию доазотирования, и предпочтительней становится реакция карбидизации.

Рассмотрим процесс горения системы Zr-Nb-C в смеси двух реагирующих газов — N_2 и H_2 , который аналогично [7, 8] протекает в условиях конкуренции исходных неметаллов (С, N, H). При горении в смеси газов определяющую роль играет соотношение парциальных давлений N_2 и H_2 . Как было показано [7, 8], при горении тройной системы Zr-N-H при определенных соотношениях реагирующих газов реакцию горения ведет азот, а в стадии догорания водород тормозит процесс доазотирования. Поэтому здесь предпочтительней становится реакция догидрирования промежуточных продуктов. Таким образом, продуктами горения являются гидридонитриды. В пятикомпонентной системе Zr-Nb-C-N-H, как показали эксперименты, H_2 в некоторых случаях также тормозит реакцию доазотирования. Но здесь в стадии догорания не происходит догидрирования, как в системе Zr-N-H, так как в этом случае благодаря присутствию С предпочтительней становится реакция карбидизации промежуточных продуктов (твердых растворов N_2 в металле). Например, конечные продукты в богатых цирконием составах (табл. 3) аналогичны продуктам го-

Таблица 3

Исходная смесь	[C], %	N ₂ , %	H ₂ , %	Фазовый состав	a, Å
0,7Zr+0,3Nb+0,6C	6,6	—	—	ZrC	4,697
0,7Zr+0,3Nb+0,6C+N ₂	6,78	4,06	—	ZrN	4,581
0,7Zr+0,3Nb+0,6C+N ₂ +H ₂	6,68	3,11	0,06	ZrN	4,593
0,6Zr+0,4Nb+0,4C	4,85	—	—	ZrC	4,666
0,6Zr+0,4Nb+0,4C+N ₂	4,09	4,43	—	ZrN+ZrC	—
0,6Zr+0,4Nb+0,4C+N ₂ +H ₂	4,48	2,75	0,17	ZrC	4,621
0,1Zr+0,9Nb+0,9C*	—	—	—	—	—
0,1Zr+0,9Nb+0,9C+N ₂	10,00	2,74	—	NbC+ZrC	—
0,1Zr+0,9Nb+0,9C+N ₂ +H ₂ *	—	—	—	—	—

* Смесь не горит.

рения этой же системы (Zr-Nb-C-N) в атмосфере N₂. С понижением содержания Zr в конечных продуктах преобладает карбидная, а не нитридная фаза. Богатые ниобием составы, которые легко воспламенялись в азоте, в смеси газов уже не горели (см. табл. 3).

Кроме того, присутствие водорода в некоторых случаях способствует образованию однофазных продуктов — сложных карбонитридов. Это указывает на гомогенизирующую роль водорода при формировании однофазных сложных продуктов горения, которая ранее наблюдалась в работах [7-9].

Таким образом, сопоставляя данные рис. 2, а-в, можно наблюдать эволюцию фазового состава продуктов горения системы Zr-Nb-C в различных средах. Как видно, введение азота позволило расширить концентрационные пределы горения системы Zr-Nb-C, т. е. фактически горение реализуется во всем диапазоне соотношений металлов и изменений концентраций по углероду. При введении азота значительно сузилась область образования однофазных продуктов, одновременно появилась область трехфазных продуктов. При горении в смеси азота и водорода оказалось, что водород, конкурируя с азотом, сужает область горения, одновременно способствуя расширению однофазной области I, при этом трехфазная область III тоже сужается. Следовательно, под воздействием водорода в процессе горения происходит гомогенизация продуктов: некоторые трехфазные продукты превращаются в двухфазные, а часть двухфазных — в однофазные.

В действительности образование тех или иных продуктов горения зависит от комплексного влияния всех компонентов шихты в зависимости от их состава и реакционной способности. Это определяет ведущую роль того или иного реагента в процессе горения многокомпонентных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. С. 366–369. Т. 204.
2. Самсонов Г. В. Тугоплавкие карбиды. Киев: Наук. думка, 1970. С. 155–158.
3. Орданьян С. С. и др. Металлургия и металловедение чистых металлов. М.: Атомиздат, 1976.
4. Авакян А. Б., Баграмян А. Р., Боровинская И. П. и др. Синтез карбонитридов переходных металлов // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 98–113.
5. Мартыненко В. М., Боровинская И. П. Некоторые вопросы горения системы Nb–C // Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975. С. 125–129.
6. Древинг В. П., Калашников Я. А. Правила фаз. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1964.
7. Долуханян С. К., Алексанян А. Г., Сейранян Г. Б. и др. Синтез гидриднитридов в режиме горения // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276, № 1. С. 136–140.
8. 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.
9. Агаджанян Н. Н., Долуханян С. К. Исследование процесса горения в системе Zr+Nb+N+H. Синтез сложных гидриднитридов // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 6. С. 120–124.

Поступила в редакцию 10/X 1994 г.
