

ГОРЕНИЕ ГАФНИЯ В АЗОТЕ

И. П. Боровинская, А. Н. Питюлин

(Черноголовка)

В [1—3] изучались процессы горения систем металл — неметалл, в частности, металл — азот. Были сформулированы представления о механизме горения переходных металлов групп IV—V периодической системы элементов в газообразном азоте. Отмечалось, что в зависимости от соотношения между температурой горения $T_{ад}$ и температурой плавления исходных металлов $T_{пл}^*$ все исследованные системы можно отнести к двум типам: плавящиеся при горении (если $T_{ад} \gg T_{пл}^*$) и неплавящиеся (если $T_{ад} \leq T_{пл}^*$). Обе системы обладают рядом особенностей как в протекании самого процесса горения, так и в формировании конечных продуктов реакции. К первому типу относятся системы Zr—N и Ti—N, ко второму — системы Ta—N, Nb—N.

В данной работе исследовалось горение Hf в газообразном азоте. По термодинамическим характеристикам горения эта система относится к первому типу; расчетная адиабатическая температура горения $T_{ад} = 5100$ К [4], а температура плавления гафния 2495 К [5]. Наиболее существенная особенность системы гафний — азот — высокая реакционная способность [6]. Среди продуктов взаимодействия гафния с азотом известны: твердый раствор с областью гомогенности до $HfN_{0,41}$ и единственный нитрид с широкой областью гомогенности (от $HfN_{0,74}$ до $HfN_{1,13}$) [5]. Нитрид гафния обладает самой высокой среди нитридов переходных металлов температурой плавления (3660 К [5]) и хорошей устойчивостью к агрессивным средам.

Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления, широко используемой в практике исследования процессов горения [7]. Цилиндрические образцы, спрессованные из порошка Hf, поджигались вольфрамовой спиралью, проведенной к верхнему торцу образца. Линейная скорость распространения волны горения измерялась фоторегистратором ФР-11. Конечные и промежуточные продукты горения анализировались химическими и рентгеновскими методами. Часть работы была проведена на специальных быстродействующих весах [8] по методике [2]. Использовался порошок металлического Hf марки ГФМ-1 с содержанием основного продукта 99,8% и особо чистый азот с примесью кислорода 0,003%. Размер частиц металла $r < 10$ мкм.

В работе изучалось влияние давления азота, плотности образцов и температуры горения на закономерности горения и состав продуктов. Давление азота $p = 0,4 \div 80$ атм; относительная плотность образцов $\Delta = 0,47 \div 0,75$; диаметр $d = 7$ мм, высота $h = 15$ мм. Проводилась закалка продуктов горения в жидком аргоне по методике [2].

При изучении горения гафния в газообразном азоте были замечены следующие особенности этого процесса: различные в зависимости от условий режимы горения (стационарный, спиновый, автоколебательный); наличие второго фронта. Стационарное распространение фронта горения наблюдалось при $p > 10$ атм и $\Delta < 0,6$. При давлении азота < 10 атм (до ~ 1 атм) фронт горения представлял собой совокупность движущихся в разные стороны ярких точек. При $p_{N_2} \sim 1$ атм и ниже формировалось типичное спиновое горение [9], когда на поверхности образца по спирали движется одна светящаяся точка (рис. 1, а). При $\Delta > 0,6$ горение протекало в автоколебательном режиме [10]. Особый интерес представляет второй фронт горения. Он возникает при $p > 10$ атм. За основным фронтом горения на расстоянии 5—10 мм возникает яркий и широкий (~ 5 мм) второй фронт горения, который движется по образцу вслед за первым сверху вниз с той

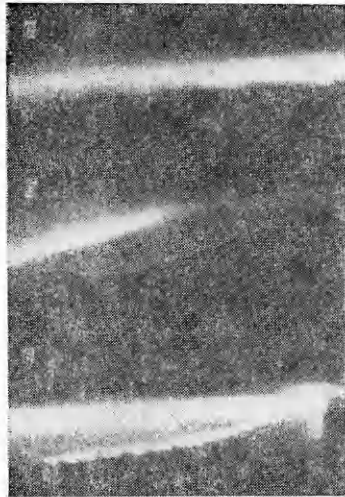


Рис. 1. Фоторегистрограмма спинового (а), стационарного (б) и автоколебательного (в) горения.

же скоростью. При $\Delta > 0,6$ второй фронт начинает отставать от первого (рис. 1, б, в). Основные закономерности горения (зависимости скорости горения от давления азота и плотности образца) у системы Hf—N типичны для всех ранее исследованных систем металл—азот (рис. 2). Скорость горения гафния в азоте значительно ниже скорости горения циркония и титана, несмотря на большой тепловой эффект реакции взаимодействия гафния с азотом и высокое значение расчетной адиабатической температуры горения.

На рис. 3 представлена зависимость содержания азота в конечных продуктах горения от давления газа и плотности исходного образца. Зависимость конечного состава от плотности обычно (см. рис. 3, 2). С увеличением плотности содержание азота в сгоревшем образце снижается из-за возникающих при горении фильтрационных затруднений транспорта газа в зону реакции, однако она выражена слабо по сравнению с системами Zr—N и Ti—N. Сильного спекания и плавления образца, как это происходит при горении титана и циркония, не наблюдается. Следы плавления видны в основном в центре образцов. Образцы с высокой плотностью имеют после горения продольные и поперечные трещины, характерные для термически или механически напряженных структур.

Общее содержание азота в конечных продуктах (см. рис. 3, 1) при всех давлениях газа примерно вдвое превышает содержание азота в Zr при тех же давлениях. Характер зависимости при низких давлениях азота такой же, как и у систем Zr—N и Ti—N; при давлениях выше 10 атм состав конечных продуктов в системе Hf—N слабо зависит от давления азота в отличие от плавящихся Zr—N и Ti—N и похож на характер зависимости для систем Ta—N, Nb—N.

Эти факты свидетельствуют о том, что формирование фронта горения и образование конечных продуктов при горении гафния в газообразном азоте происходит иначе, чем в ранее изученных системах. Важную информацию для понимания процессов, происходящих при горении гафния в азоте, дает закалка промежуточных продуктов горения. Закалка образцов проводилась в жидком азоте сразу после прохождения первого фронта горения. С помощью химического и рентгенофазового анализа исследовался состав продуктов в центре образца и на его поверхности. Анализы показали, что при всех исследованных давлениях содержание азота в центре образца очень мало ($< 1\%$). Зависимость содержания азота от давления в центре образца и количество азота в порах перед горением представлены на рис. 4. На поверхности образцов при всех p_{N_2} обнаружен только нитрид гафния в виде тонкого (~ 1 мм) рыхлого слоя. После прохождения второго фронта образец полностью представляет собой монокристалл.

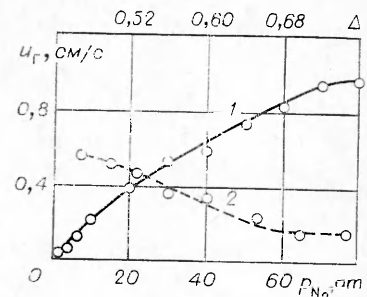


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления азота ($\Delta=0,53$) (1) и от плотности образцов ($p_{N_2} = 30$ атм) (2).

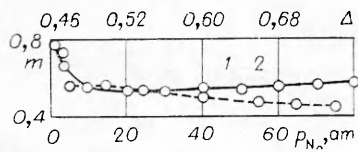


Рис. 3. Зависимость глубины азотирования от давления азота ($\Delta=0,53$) (1) и от плотности образцов ($p_{N_2} = 30$ атм) (2).

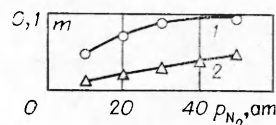


Рис. 4. Зависимость содержания азота в закаленных образцах от давления азота (1) и содержания азота в порах образцов до горения ($\Delta=0,53$) (2).

Такие результаты позволяют сделать следующие выводы: 1) процесс первичного горения в системе Hf—N протекает в чисто поверхностном режиме при сохранении проницаемости, достаточной для прохождения стадии доазотирования; 2) появление второго фронта горения обусловлено ранее не наблюдаемой совокупностью двух факторов: нагревом внутренних слоев образца за счет первого фронта горения без их азотирования и сохранением проницаемости таблетки. В данном случае первый фронт горения служит как бы «химической печкой» и инициирующим фактором для возникновения второго фронта — послынного доазотирования образца.

На рис. 5 представлены гравиметрические кривые азотирования в процессе горения пористых образцов гафния и циркония при давлении азота 20 атм. Точка А в обоих случаях соответствует моменту, когда первый фронт горения у Hf и фронт горения у Zr дошли до нижнего торца образца. Как видно из рисунка, у Zr на этом горение практически заканчивается. По данным, показанным на рисунке и подтвержденным химическим и фазовым анализом закаленных образцов, в этом случае образуется только твердый раствор азота в цирконии. При этом образец сильно спечен, проницаемость почти полностью отсутствует. У гафния прохождение первого фронта (точка А) сопровождается образованием нитрида в тонком поверхностном слое, второй фронт (точка В) вносит существенный вклад в состав конечных продуктов. Доазотирования при остывании (выше точки В) почти нет, и процесс заканчивается на стадии образования нитрида, по составу близкого к нижней области гомогенности ($HfN_{0,56}$).

Приведенные факты дают основание считать, что одна из основных особенностей системы Hf—N состоит в том, что ведущей стадией горения в этой системе является образование нитрида HfN_x , в то время как в смеси Zr—N фронт горения может распространяться за счет образования твердого раствора азота в цирконии, а в системе Ta—N — за счет образования низкотемпературного полунитрида Ta_2N [11]. По-видимому, этим фактом объясняется низкая скорость горения системы Hf—N по сравнению со скоростью горения системы Zr—N и ее близкие значения к скорости горения системы Ta—N. Образование твердого раствора происходит значительно быстрее, чем образование соединения.

Вторая особенность системы Hf—N состоит в наличии поверхностного горения при сохранении проницаемости образца и при отсутствии фильтрационных затруднений для подвода азота внутрь таблетки. Это связано с более высокой реакционной способностью гафния при взаимодействии с азотом по сравнению с другими металлами. Любое количество азота (в зависимости от давления взаимодействует с металлом уже на поверхности образца с образованием нитрида. Возможно, что при увеличении давления меняется толщина поверхностного слоя нитрида, однако точных измерений толщины поверхностного слоя закаленных образцов провести не удалось из-за «рыхлости» образцов.

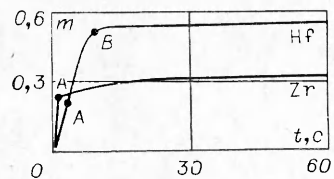


Рис. 5. Гравиметрические кривые азотирования Zr и Hf.

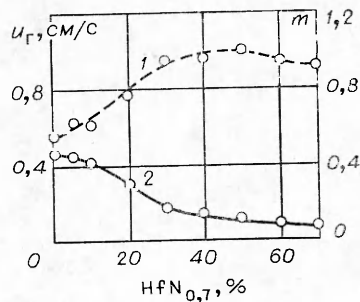


Рис. 6. Зависимость содержания азота (1) и скорости горения (2) от степени разбавления, $p_{N_2} = 30$ атм.

Из представленных результатов видно, что горение пористых металлических образцов в широком диапазоне параметров процесса дает возможность получить только нестехиометрические нитриды состава $HfN_{0,55} - HfN_{0,7}$. Плавление центральных слоев во время прохождения второго фронта горения (объемного доазотирования) снижает степень азотирования гафния. С целью «смягчения» условий горения использован известный прием — разбавление исходного металла конечным продуктом. Добавка $HfN_{0,7}$ получена при 1 атм азота; эксперименты проводились при $p_{N_2} = 30$ атм, $\Delta = 0,53$, $d = 7$ мм. Результаты экспериментов представлены на рис. 6.

Из рисунка видно, что скорость горения с увеличением количества добавки уменьшается вплоть до полного затухания. Содержание азота в продуктах растет, достигая максимума ($HfN_{1,0}$) при 50% добавки. При таком количестве добавки сгоревшие образцы очень однородны по сечению, не имеют трещин, раковин и спекшихся участков. Рентгенофазовый анализ показал наличие хорошо закристаллизованной структуры и параметр решетки $a = 4,51 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными. Исходный металл, разбавленный на 50% нитридами $HfN_{0,7}$ и $HfN_{1,0}$, сжигался при различных давлениях; нитрид стехиометрического состава получался уже при $p > 20$ атм, а состав добавки не оказывал существенного влияния на конечный продукт.

Авторы благодарны А. Г. Мержанову за полезные дискуссии при обсуждении результатов работы.

Поступила в редакцию
6/VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4, 905.
3. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4, 892.
4. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. М., «Наука», 1975.
5. Л. Тот. Карбиды и нитриды переходных металлов. М., «Мир», 1974.
6. С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский. Азотирование тугоплавких металлов. М., «Металлургия», 1972.
7. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М., «Наука», 1967.
8. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Н. А. Зеленов. Измерительная техника, 1971, 12.
9. А. К. Филоненко, В. И. Вершинников. ФГВ, 1975, 11, 3, 353.
10. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 11, 1, 4.
11. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. М., «Наука», 1975.