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

Հայաստանի քիմիական հանդես 62, №1-2, 2009 Химический журнал Армении

УДК 541.127:[547.211+546.882]:546.261:539.219.3

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАРБИДИЗАЦИИ НИОБИЯ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Ц. А. АДАМЯН^{1*}, А. Г. КИРАКОСЯН², А. С. ХАРАТЯН², 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: tsovinar1@rambler.ru

Поступило З II 2009

Представлены кинетические закономерности высокотемпературной карбидизации ниобия в среде метана в неизотермических условиях. Исследования проведены электротермографическим методом в температурном интервале 1000-2200°С и широком интервале скоростей линейного нагрева образцов (V_в=25-50000°C/c). Были измерены привес образцов, толщины карбидных слоев и скорость химического тепловыделения в зависимости от времени взаимодействия. Особое внимание обращено влиянию скорости нагрева на общие кинетические закономерности процесса, а также определению границ применимости кинетических параметров изотермической карбидизации для описания неизотермических процессов.

Рис. 9, библ. ссылок 19.

Известно, что многие важные с технологической точки зрения процессы в химии и металлургии протекают в переменных во времени температурных условиях. К числу ярко выраженных неизотермических процессов относятся процессы воспламенения и горения. Синтез многих материалов, имеющих широкое практическое применение в современной технике, в настоящее время проводится с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC-процесс), основанного на явлении горения и выгодно отличающегося с экономической и технологической точек зрения от существующих методов получения материалов [1-3]. Для получения карбидов переходных металлов, в частности, карбидов ниобия, также широко применяется CBC-процесс [4-6]. Надо отметить, что используемые в CBC-про цессах исходные материалы обычно мелкозернистые порошки (с характерными размерами от нескольких микрон до нескольких десятков микрон), и превращение исходных материалов в продукты в волне горения происходит при высоких температурах (до 3000-3500°C) и за очень короткое время (0.1-10 *с*). Поэтому определяющая область для такого рода взаимодействия – это первые секунды (а часто, именно первая секунда), во время которых процесс протекает преимущественно в неизотермических условиях.

Карбиды переходных металлов вследствие их ряда значимых технических свойств – высокая твердость, износостойкость, термостойкость, устойчивость к коррозии – имеют большое применение в разных областях современной техники. В частности, особый интерес к карбидам ниобия, особенно в области высокотемпературной техники, обусловлен их высокой температурой плавления и относительной инертностью к ряду агрессивных сред.

Для определения оптимальных условий высокотемпературного синтеза карбидов ниобия важно изучить кинетические закономерности карбидизации в характерной для CBC-процесса температурно-временной области.

Ранее проведенные и имеющиеся в литературе многочисленные работы, относящиеся к изучению кинетики взаимодействия в системе ниобий–углерод [7-15], в основном были проведены в условиях изотермического реагирования. И все же эти условия можно назвать изотермическими только с определенной оговоркой, учитывая стадии нагревания и охлаждения образцов. Последние в зависимости от размеров образца могут составлять от нескольких секунд до десятков минут. В результате всего этого в преобладающем большинстве отмеченных исследований измерения были проведены не с самого начального момента реагирования, вследствие чего остается открытым вопрос кинетики воздействия в начальной стадии – стадии нагревания. Даже при рассмотрении результатов исследований, проведенных в преимущественно изотермических условиях [16,17], важно установить, применимы ли полученные изотермические кинетические законы для описания неизотермического воздействия, и если да, то каковы границы их применимости.

Цель данной работы – выяснение особенностей взаимодействия в системе ниобий–углерод в сильно неизотермических (режим линейного нагрева) условиях, начиная с самых начальных стадий ($t_0=0.01 c$). Последнее важно тем, что в гетерогенных процессах исследуемого характера начальные этапы протекают с максимальными скоростями, и их роль очень важна особенно в случае превращения частиц металла с малым характерным размером.

Как видно из фазовой диаграммы состояния (рис. 1), в бинарной системе ниобий–углерод присутствуют α-твердый раствор углерода в ниобии, β- и γ- Nb₂C, ξ- Nb₄C₃, а также δ-NbC_{1-x} карбидные фазы [18]. Ниобий плавится при 2469°C. Углерод, растворяясь в ниобии (до 5,7 ат.%), снижает температуру плавления последнего до 2340°C, что является следствием образования эвтектики Nb(C)-Nb₂C. Надо отметить, что, согласно приведенной равновесной диаграмме, эта температура в данной системе – самая низкая точка образования жидкой фазы.



Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния бинарной системы Nb-C

Методика эксперимента

Исследования неизотермической карбидизации ниобия были проведены электротермографическим методом [6,16,17,19] с ипользованием быстродействующей сканирующей электротермографической установки "HS SET". В качестве исходных материалов для исследований были использованы нити ниобия высокой чистоты (ESPI Metals, 99.9%) диаметром 100 *мкм* и длиной 8.5 *см*, которые программированно нагревались в углеродсодержащей газовой среде прямым пропусканием постоянного электрического тока. Источником углерода служил газообразный метан высокой чистоты (>99.9 об.%). Все измерения были проведены при давлении метана 10 *Торр*, при котором, как было показано в [16,17], обеспечивается неограниченная подача углерода к поверхности металла, одновременно исключая также выделение пирографита на поверхности образца.

В опытах образцы сперва скачкообразно нагревались до 1000°С (за время 0.01 *с*), после чего нагрев продолжался линейным законом до некоторой максимальной температуры, которая далее поддерживалась постоянной. Скорости нагрева изменялись в диапазоне V_н=25-50000°С/*с*. Температурная область исследований составляла 1000-2200°С.

В ходе эксперимента проводились *in situ* измерения электросопротивления образца и скорости химического тепловыделения. Кроме того, на разных стадиях взаимодействия опыты прерывались и образцы исследовались методами гравиметрического, металлографического, электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов. В результате проведенных кинетических исследований, выполненных независимыми и в то же время дополняющими друг друга методами (привес образцов, толщина образовавшихся карбидных слоев, скорость химического тепловыделения), стало возможным подробно проанализировать особенности неизотермического гетерогенного взаимодействия, протекающего в рассматриваемой системе. Отметим, что измерения скорости химического тепловыделения обеспечивают получе-

ние более надежных результатов благодаря большим скоростям, особенно для самых начальных стадий реагирования.

Результаты и их обсуждение

В результате исследований было установлено, что, как и в случае изотермической карбидизации [17], в данном случае тоже сформировавшаяся в самой начальной стадии процесса диффузионная зона состоит из двух карбидных (Nb₂C и NbC) слоев и твердого раствора углерода в металле. Идентификация последних была выполнена рентгенофазовым анализом.

Как изображено на электронно-микроскопическом снимке, полученные в результате процесса карбидизации диффузионные слои представляют собой сросшиеся к металлической сердцевине кольцеобразные зоны, которым свойственна довольно компактная (без трещин) микроструктура (рис. 2).



Рис. 2. Микрофотографии поперечного сечения (а) и фрагмента (б) ниобиевой проволоки. а – $V_{\mu}=2400^{\circ}C/c$, $T_{c\tau}=2200^{\circ}C$, t=8.5 c, б – $V_{\mu}=300^{\circ}C/c$, $T_{c\tau}=2200^{\circ}C$, t=17 c.

Гравиметрическое и металлографическое исследования проводились в температурной области 1000-2200°С в условиях нагрева образцов с линейной скоростью V_B=25-10000°С/*с*. Установлено, что при сравнительно малых скоростях нагрева образцов кинетические кривые как привеса, так и роста толщин слоев описываются временной S-образной зависимостью (рис. 3-5). Такой вид кинетических кривых не случаен и является результатом наличия двух конкурирующих факторов – теплового ускорения и диффузионного торможения процесса. В зависимости от того, какой фактор в данной стадии решающий, кинетические кривые можно разделить на три части: начальный – самоускоряющийся, далее – отрезки постоянной скорости и замедления (рис. 3а, 4a, 5а).



Рис. 3. Кинетические кривые прироста массы (а) и роста карбидных диффузионных слоев (б) в условиях медленного нагрева. V_в=25°С/*с*, T_{ст}=2200°С.



Рис. 4. Кинетические кривые прироста массы (а) и толщин карбидных диффузионных слоев (б) в условиях линейного нагрева образцов со средней скоростью. V_H=600°C/c, T_{cr}=2200°C.

Из приведенных на рис. З и 4 данных видно, что при сравнительно низких скоростях нагрева заметное превращение успевает произойти также при неизотермических условиях (в области возрастания температуры), до установления постоянной температуры. По мере увеличения скорости нагрева роль неизотермического превращения постепенно убывает и, начиная с некоторой скорости нагрева (V_н≥2400°C/*c*), можно считать, что процесс практически полностью протекает в изотермических условиях (рис. 5).



Рис. 5. Кинетические кривые привеса (а) и толщин карбидных диффузионных слоев (б) в условиях быстрого нагрева. V_в=2400°C/*c*, T_{ст}=2200°C

Мерой степени превращения в неизотермическом режиме может служить величина $\eta^{*=} \Delta m^*/\Delta m_o$ (где Δm^* – значение привеса, соответствующего моменту установления постоянной температуры, Δm_o – расчетная величина привеса при полном превращении металла в карбид состава NbC). Рассмотрим влияние скорости нагрева на величину η^* . Как видно из данных рис. 6, по мере увеличения скорости нагрева величина η^* быстро убывает. Это свидетельствует о том, что при больших значениях скорости нагрева роль неизотермического превращения в общем процессе убывает. Следовательно, можно заключить, что при больших скоростях нагрева (фактически V_H≥2400°C/*c*) основное превращение происходит в изотермических условиях.



Рис. 6. Влияние скорости нагрева на степень превращения в момент установления температуры, T_{max}=2200°С.

С другой стороны, как следует из результатов металлографического исследования реагированных образцов (рис. 36-56), карбидные фазы Nb₂C и NbC образуются и растут одновременно, что свидетельствует в пользу выполнения граничного условия первого рода на поверхности взаимодействия («неограниченная» подача углерода к реакционной поверхности).

Во всем изученном интервале температур толщина слоя NbC превышает толщину слоя Nb2C, аналогично изотермическому реагированию, установленному в работе [17]. Однако в данном случае отношение толщин карбидных слоев в диффузионной зоне во время взаимодействия уже не постоянно во времени, как это имело место в изотермических экспериментах, а меняется по ходу взаимодействия. Отношение толщин карбидных слоев, образовавшихся одновременно, меняется за все время линейного возрастания температуры. В результате этого в момент выхода температуры в изотермическую область отношение толщин карбидных слоев разное и зависит от скорости нагрева. После установления температуры, уже при изотермических условиях, процесс стремится восстановить значение отношения толщин карбидных слоев, соответствующее данной температуре. При этом, чем больше скорость нагрева, тем быстрее это происходит.

Проведенные исследования показали, что для данной температуры стационарное значение отношения толщин слоев достаточно быстро и с точностью устанавливается начиная с некоторого предельного значения скорости нагрева. Например, для температуры Т_{мах}=2200°С это составляет приблизительно 2000-2500°С/*с*. Следовательно, начиная с таких скоростей нагрева рост диффузионных слоев в неизотермических условиях также можно описать известным кинетическим уравнением для изотермического взаимодействия. В частности, при скорости нагревания 2400°С/*с* кинетические кривые и привеса, и роста карбидных слоев выражаются известным в диффузионной кинетике параболическим законом (рис. 7)

$$\left(\Delta m/S\right)^2 = K_m \cdot t + \delta^2 = K_\delta \cdot t \tag{1}$$

со следующими параболическими константами: $K_m=5,0.10^{-8} (r/cM^2)^2 C^1$, $K_{NbC}=8,05.10^{-8} cM^2/c$, $K_{Nb2C}=1,4.10^{-8} cM^2/c$ при 2200°C.



Рис. 7. Зависимости квадрата привеса (а) и квадратов толщин карбидных слоев (б) от времени. V_и=2400°C/*с*, T_{ст}=2200°C.

Несомненно, обработку кинетических данных параболическим законом можно провести также и при малых скоростях нагрева образцов, но только через некоторое время после установления изотермических условий, когда отношение толщин карбидных слоев станет постоянным.

Измерения скорости химического тепловыделения. Проведение кинетических исследований гравиметрическим и металлографическим методами имеет определенные ограничения, связанные с изучением самых начальных стадий процесса. Этот пробел восполняется измерением скорости химического тепловыделения, которая имеет максимальное значение именно в самом начале процесса. Отметим, что этот метод позволяет проводить *in situ* измерения и определить вид кинетической функции во время одного эксперимента (на одном и том же исследуемом образце) [6]. Сущность метода заключается в следующем. Образец – проволока, нагревается дважды одним и тем же T(t) путем в одинаковых условиях, причем первый нагрев длится практически до окончания химического тепловыделения. Скорость тепловыделения определяется посредством нестационарного уравнения теплового баланса проволоки с окружающей средой как разница выделенных на проволоке электрических мощностей при первом – реакционном (W₁(t)), и втором – инертном (W₂(t)) нагревах.

При первом нагреве:

$$c\rho \frac{\mathrm{d}}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_1(t) + \left(\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}t}\right)_{\text{XMM.}} - q(T), \qquad (2)$$

где $(\frac{dq}{dt})_{xum}$ – скорость химического тепловыделения, q(T) – теплоотвод от поверхности образца в окружающую среду, а с, d и р – соответственно удельная теплоемкость, диаметр и плотность проволоки. При втором (инертном) нагреве:

$$c\rho \frac{\mathrm{d}}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_2(t) - q(T) \tag{3}$$

Из двух последних уравнений для скорости химического тепловыделения имеем:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{XUM} = W_2(t) - W_1(t) \tag{4}$$

Именно таким способом и были проведены измерения скорости химического тепловыделения в данной работе. Измерения проводились в области T=1000-2200°C, в интервале изменения скорости нагрева $V_{\rm H}$ =50-50000°C/*c*. При скоростях нагрева менее чем 50°C/*c* практически не удается надежно измерять скорость химического тепловыделения из-за ее низких значений, а при $V_{\rm H} \ge 50000$ °C/*c* кривые тепловыделения практически совпадают. На рис.8 изображены кривые химического тепловыделения с соответствующей термограммой нагрева ниобиевой нити при различных скоростях нагрева. Как видно из рис. 8а, при относительно малых скоростях нагрева значительная часть интенсивного тепловыделения лежит в неизотермической области (на стадии линейного нагрева).



Рис. 8. Зависимость скорости химического тепловыделения от времени при: a – V_{μ} =500°C/c, б – V_{μ} =2500 °C/c, в – V_{μ} =5000 °C/c, г – V_{μ} =25000 °C/c, T_{cT} =2100°C.

Увеличение скорости нагрева образца приводит к возрастанию максимальной скорости тепловыделения, а с другой стороны – большая часть функции тепловыделения перемещается в изотермическую область (рис. 86,в). Так, если при скоростях нагрева 500-2500°С/*с* максимальная скорость тепловыделения составляет 4-12 *кал/см²*.*с*, то при более высоких скоростях (25.000-50.000°С/*c*) она несравненно больше и стремится к некоторому постоянному значению – 20-22 *кал/см²*.*с* (рис. 9). В итоге, начиная с некоторого значения скорости нагрева (практически, V_H=25000°С/*c*) все тепловыделение происходит в изотермической области и, следовательно, совпадает с кинетическими закономерностями тепловыделения в изотермических условиях (рис. 8г).



Рис. 9. Зависимость максимального значения скорости тепловыделения от скорости нагрева образца. Тст=2100°С.

Таким образом, для реакций, характеризующихся сильным диффузионным торможением, максимальная скорость реакции при одинаковых условиях определяется двумя независимыми факторами: температурой и скоростью нагрева. Полученные результаты позволяют заключить, что процесс неизотермической карбидизации ниобия в условиях T=1000-2200°C и при давлении метана 10 *Торр* происходит в диффузионном режиме и характеризуется образованием и дальнейшим ростом двух карбидных фаз. Определены границы применимости изотермических кинетических уравнений для описания неизотермического процесса карбидизации ниобия. Показано, что это имеет место только при переходе системы в изотермический режим со скоростью, превышающей определенную предельную скорость нагрева, которая составляет примерно 10000°C/*с*. Протекание экзотермической реакции в режиме самораспространения, которое связано с большими скоростями тепловыделения, обусловлено одновременным влиянием двух независимых факторов – максимальной температурой процесса (тепловой эффект реакции) и достаточно большими скоростями нагрева вещества.

ՆԻՈԲԻՈՒՄԻ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻԴԱՑՄԱՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ծ. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ, Ա. Ղ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԽԱՌԱՏՅԱՆ, Հ. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Ներկայացված են նիոբիումի բարձրջերմաստիձանային կարբիդացման կինետիկական օրինաչափությունները մեթանի միջավայրում ոչ իզոթերմ պայմաններում։ Ուսումնասիրություններն իրականացվել են էլեկտրաթերմոգրաֆիկ եղանակով՝ 1000-2200°C ջերմաստիձանային տիրույթում, փորձանմուշների գծային տաքացման արագությունների լայն միջակայքում (V_m=25-50000°C/վ)։ Չափվել են փորձանմուշների զանգվածի աձը, կարբիդային շերտերի հաստություններն ու քիմիական ջերմանջատման արագությունները՝ կախված փոխազդեցության ժամանակից։ Առանձնահատուկ ուշադրություն է դարձվել տաքացման արագության ազդեցությանը պրոցեսի ընդհանուր կինետիկական օրինաչափությունների վրա, ինչպես նաև իզոթերմ կարբիդացման կինետիկական պարամետրերի կիրառելիության սահմանների որոշմանը ոչ իզոթերմ կարբիդացման արոցեսների նկարագրման համար։

KINETIC FEATURES OF NIOBIUM HIGH TEMPERATURE CARBIDIZING UNDER THE NONISOTHERMAL CONDITIONS

Ts. A. ADAMYAN¹, A. G. KIRAKOSYAN², A. S. KHARATYAN², H. A. CHATILYAN² and S. L. KHARATYAN^{1,2}

¹Yerevan State University
1, A. Manukyan st., AM-0025, Yerevan, Armenia
²A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA 5/2, P.Sevak st., AM-0014, Yerevan, Armenia E-mail: tsovinar1@rambler.ru

As a convenient model, kinetic features of niobium carbidizing, leading to formation of a multiphase diffusion zone, are studied at 10 torr methane pressure under strongly non-isothermal conditions. Researches were carried out within a wide temperature range (1000-2200°C) and linear heating conditions (heating rate was changed from $V_h = 25$ to $50000^\circ/s$). The kinetics of interaction was studied combining three independent and mutually complementing approaches: gravimetric,

metallographic and calorimetric analyses. Special attention was given to the influence of heating rate on the general kinetic laws of the process. It was shown, that non isothermal carbidization of niobium at above mentioned conditions occurred in diffusion mode and was characterized by simultaneous formation and further growth of two carbide phases. The applicability limit of the isothermal kinetic equations for description of non isothermal carbidization of niobium was determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Merzhanov A.G. // Ceramics International, 1995, v. 21, p.371.
- [2] Merzhanov A.G. // Intern. J. of SHS, 1993, v.2, №2, p.113.
- [3] *Borovinskaya I.P.* // Pure and Appl. Chem., 1992, v.64, №7, p.919.
- [4] *Дорунц А.Г., Мартиросян Н.А., Харатян С.Л.* // Инженерно-физический журнал, 1993, т.65, №5, с.590.
- [5] Cheng He, G.C. Stangle// J. Mater. Res., 1995, v.10, №1, p.2829.
- [6] Харатян С.Л. / В кн.: "Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Теория и практика". / под. ред. А. Сычева. Черноголовка, Изд. "Территория", 2001, с.157.
- [7] Вильк Ю.Н., Николький С.С., Аварбе Р.Г. // Теплофизика высоких температур, 1967, т. 5(4), с.607.
- [8] Resnick R., Steinetz R., Seigle L. // Trans. Met. Soc. of AIME, 1965, v.233, p.1915.
- [9] Weisenberger H., Lengauer W., Ettmayer P. // Acta Mater., 1998, v.46, №2, p.651.
- [10] Дружинин И.И., Захаров А.М., Новиков И.И. // Цвет. металлургия, 1971, №5, с.134.
- [11] Hurz G., Lindenmaier K., Klaiss R. // J. of the Less-Common Metals, 1974, v.35, p.77.
- [12] Smith J.F., Carlson O.N., De Avillez R.R. // J. of Nucl. Mater., 1987, v. 148, p.1.
- [13] Storms E.K., Krikorian N.H. // J. of Phys. Chem., 1960, v.64, №10, p.1471.
- [14] Fafaja D., Lengauer W., Weisenberger H., Joguet M. // Metalurgical and Materials transactions, 1998, v.29A, p.439.
- [15] Амбарцумян Р.С., Бабич В.Н. // Неорганические материалы, 1970, т.6, №7, с.1224.
- [16] Асатрян К.В., Харатян С.Л. // Кинетика и катализ, 1991, т.32, вып.3, с.564.
- [17] Kirakosyan A.G., Adamyan Ts.A., Asatryan K.V., Kharatyan S.L. // Defect and Diffusion Forum, vs. 237-240 (2005), p.879.
- [18] Phase diagram database TAPP 2.2.
- [19] Григорьев Ю.М. / В сб. "Процессы горения в химической технологии и металлургии", Черноголовка, 1975, с.199.