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

Հայաստանի քիմիական հանդես 65, №1, 2012 Химический журнал Армении

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.127: 546.883+546.17

КИНЕТИКА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ АЗОТИРОВАНИИ ТАНТАЛА

Ц. А. АДАМЯН^{1*}, 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 E-mail: tsovinaradamyan@ysu.am

Поступило 1 II 2012

Методом измерения скорости химического тепловыделения исследована кинетика процесса азотирования тантала на ранних этапах взаимодействия в температурном диапазоне $1500-2400^{\circ}C$ и при давлении газообразного азота P=50-600 *Topp*. Выявлено, что при T=1500-2000°C и временах реагирования менее 0.2 c нитридные фазы не образуются, а химическое тепловыделение обусловлено растворением азота в тантале. Установлено, что кинетика процесса при давлениях азота выше 300 *Topp* описывается хорошо известным из диффузионной кинетики параболическим законом. Определена температурная зависимость параболической константы скорости процесса химического тепловыделения.

Рис. 5, табл. 2, библ. ссылок 11.

Нитриды переходных металлов представляют большой прикладной и технологический интерес. Синтез нитридов проводится при высоких температурах печным методом (1500-2500°С), а в последнее время – передовым методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1,2]. В последнем случае протеканию реакции в режиме самораспространения способствуют высокие как температуры, развиваемые благодаря высокой экзотермичности процесса, так и высокие скорости саморазогрева вещества в волне горения (10³-10⁵⁰/с) [3-5]. В частности, при синтезе нитридов тантала методом СВС температура горения, в зависимости от условий протекания процесса (давление азота,

плотность образца, размер частиц тантала и т.д.), находится в пределах 1600-2200°С, а скорости саморазогрева – 10000-15000°/с [3,5].

В ранних работах [6-8], посвященных изучению кинетических закономерностей азотирования тантала, исследования проводились при относительно длительном реагировании. Первые измерения диффузионной зоны, как правило, были проведены спустя сравнительно большой промежуток времени от начала взаимодействия. Так, в работе [8] были рассчитаны коэффициенты диффузии азота в тантале и нитридах тантала на основе измерений толщин нитридного слоя на клинообразных диффузионных парах при временах отжига 20-25 ч. В [6] и [7] первые измерения проводились на относительно ранних стадиях процесса, а именно, спустя 0.04-0.05 и 0.1-1 c, соответственно, после начала взаимодействия. Учитывая то обстоятельство, что азотирование тантала протекает по механизму реакционной диффузии и характеризуется сильным автоторможением [6-8], существенным пробелом является отсутствие кинетических данных именно для начальных – самых быстропротекающих, стадиях процесса. Отметим, что для процессов воспламенения и горения мелких частиц металлов роль этих стадий трудно переоценить.

Настоящее исследование является продолжением работы [7], в которой за протеканием реакции азотирования следили по привесу образцов и толщине нитридного слоя (продолжительность процесса – десятки секунд). В данной работе, посвященной кинетике азотирования тантала на самых начальних стадиях, измерения проводились по скорости химического тепловыделения при временах реагирования, начиная с $t_0 \approx 0.005 c$. Установлен кинетический закон тепловыделения, определены кинетические параметры азотирования при временах реагирования менее 0.2 c.

Экспериментальная часть

Исследования кинетики азотирования тантала проводились электротермографическим [9] использованием методом с быстродействующей сканирующей электротермографической установки. В качестве исходных материалов были использованы нити тантала высокой чистоты (марки "твч", чистота 99.7%, Россия) диаметром 100 мкм и рабочей длиной 8.5 см, которые программированно нагревались в среде газообразазота (чистота 99.98%) прямым пропусканием постоянного ного электрического тока. Компьютерный контроль обеспечивал проведение опыв строго постоянном температурном режиме, а также непрерывную тов автоматическую регистрацию и обработку экспериментальных и данных (температура нити, электрическая мощность, выделяемая на нити. электросопротивление нити).

Измерения температуры нити проводились с помощью термостатированных кремниевых солнечных элементов (постоянная времени: $10^{-5} c$) с использованием ИК фильтров. Для калибровки фотодатчиков использовалась известная зависимость электросопротивления вольфрамовой нити от температуры [10]. Погрешность измерения температуры не превышала 1.5%, а точность измерения скорости химического тепловыделения – $\pm 0.1 \kappa a n/c m^2 c$.

Эксперименты проводились в температурном интервале 1500-2400°С и при давлении азота 50-600 *Торр*.

Известно, что проведение кинетических исследований гравиметрическим и металлографическим методами имеет определенные ограничения, связанные с изучением самых начальных стадий процесса [7]. Этот пробел в данной работе восполняется измерением скорости химического тепловыделения, которая имеет максимальное значение именно в самом начале процесса. Таким образом, применение указанных трех методов дает возможность исследовать процесс азотирования на разных этапах взаимодействия (табл. 1).

Таблица 1

	Характерные времена гравиметрических, металлографических
И	калориметрических измерений при азотировании танталовой нити
	$(\mathbf{P}_{\mathbf{N}_{2}}=600 \ Topp)$

	t _δ , <i>c</i>	t _m , c	t _{dq/dt} , c
T, °C	(время образования	(первое гравиметричес-	(продолжительность
	нитридного слоя	кое	тепловыделения)
	[7])	измерение [7])	
1500	5	0.5	0.09
1750	1.0	0.35	0.12
2000	0.25	0.15	0.15
2250	0.075	0.025	0.17
2500	0.025	0.01	0.2

Отметим, что *in situ* измерение скорости химического тепловыделения позволяет определить вид кинетической функции в рамках одного эксперимента (на одном и том же исследуемом образце). Сущность данного подхода заключается в следующем. Образец скачкообразно (в течение ~0.005 c) нагревается до заданной температуры, которая автоматически поддерживается постоянной, что позволяет исследовать процесс на самых начальных стадиях взаимодействия.

Для определения скорости химического тепловыделения существует два подхода – для изотермического и неизотермического режимов взаимодействий. 1. Образец последовательно нагревается дважды при 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:

$$c\rho \frac{\mathrm{d}}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_1(t) + \left(\frac{dq}{dt}\right)_{\text{XHM.}} - q(T), \qquad (1)$$

где $(\frac{dq}{dt})_{xum}$ - скорость химического тепловыделения; q(T) - теплоотвод от по-

верхности образца в окружающую среду; а с, d и □ – соответственно удельная теплоемкость, диаметр и плотность проволоки. При втором (инертном) нагреве:

$$c\rho \frac{\mathrm{d}}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_2(t) - q(T) \tag{2}$$

Вычитывая ур.(1) из ур. (2), для скорости химического тепловыделения получим:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{XUM} = W_2(t) - W_1(t) \tag{3}$$

Посредством уравнения (3) определяется скорость химического тепловыделения при неизотермическом режиме.

2. При определении скорости химического тепловыделения в изотермических условиях, являющемся частным случаем предыдущего случая, $W_2(t) \equiv q(t) \equiv W_1(t_{\infty}) = const$, т. е. при изотермическом взаимодействии уравнение (3) имеет следующий вид:

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

В данной работе обработка данных была проведена на основе уравнения (4).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые скорости химического тепловыделения при азотировании танталовой нити при разных температурах. Нужно отметить, что на каждом графике сопоставлены результаты измерений для трех разных образцов, откуда можно сделать вывод о хорошей воспроизводимости полученных данных. Как видно из приведенных на рис. 1 данных, область интенсивного тепловыделения имеет продолжительность менее 0.2 *с*. Следует отметить, что в данном временном интервале как изменение привеса, так и толщина нитридного слоя всё еще незначительны и находятся в пределах точности измерений.



Рис. 1. Временная зависимость скорости химического тепловыделения при азотировании тантала: $a - T=1700, \ 6 - 2000, \ B - 2300^{\circ}C, \ P_{N_2}=600 \ Topp.$

Из данных табл. 1 следует, что в температурном интервале $T \le 2000^{\circ}C$ и временах, при которых были измерены скорости химического тепловыделения, металлографическим и электронно-микроскопическим методами еще не было фиксировано образование нитридного слоя. Отсюда можно сделать вывод, что в указанном температурном интервале тепловыделение обусловлено преимущественно процессом растворения азота в тантале.





Результаты измерений скорости тепловыделения при фиксированной температуре ($T=2000^{\circ}$ С) и разных давлениях азота (рис. 2) свидетельствуют о том, что на начальной стадии процесса скорость тепловыделения существенно зависит от давления. Эта зависимость сохраняется до значения P=300 *Topp*. При давлениях азота, превышающих это значение, скорость тепловыделения практически перестает зависеть от давления. Для объяснения причины подобной зависимости были проведены расчеты процесса взаимодействия тантала с азотом на основе модели реакционной диффузии при граничном условии второго рода [11].

Соответствующий программный пакет позволяет проводить численные расчеты по формированию многофазной диффузионной зоны с твердым раствором при заданной скорости подачи диффундирующего компонента – д.к. (в данном случае азота), к поверхности взаимодействия в широком интервале вариации характерных параметров процесса. В модели предусмотрена возможность независимого изменения скорости подачи азота как на металлической (K₀), так и на нитридной поверхности (K₁).

Моделирование влияния давления на ранних стадиях азотирования тантала проводили следующим образом. В условиях постоянства других характерных параметров процесса варьировали скорость подачи азота к поверхности образца изменением параметра K_0 и одновременно следили за скоростью формирования твердого раствора, а следовательно, и скоростью тепловыделения, обусловленного образованием твердого раствора (рис. 3).



Рис. 3. Расчетная временная зависимость скорости начальной стадии взаимодействия $Me+N_2$ при разных скоростях подачи азота (T=2000°C): $1 - K_0/K_1=3$; 2 - 5; 3 - 7; 4 - 10; 5 - 15; 6 - 25.

Как видно из рис. 3, при относительно малых значениях параметра 1-4) расчетные кривые качественно согласуются с эксперимен- \mathbf{K}_{0} (кр. тальными результатами при низких давлениях азота (рис. 2, кр. 1-3). Таким образом, при ограниченной подаче азота относительная скорость процесса до определенного этапа имеет постоянное значение, т. к. она пропорциональна скорости подачи газообразного реагента. С повышением скорости подачи д.к. длительность этой стадии сокращается. Дальнейшее падение скорости тепловыделения обусловлено переходом процесса в диффузионный режим. При достаточно высоких значениях параметра K_0 диффузионный режим наступает практически с самого начала процесса (рис. 3, кр. 5,6). При сравнении экспериментальных данных с результатами расчета можно заметить, что в экспериментах режим неограниченной подачи азота к поверхности тантала, т.е. граничное условие первого рода, с самого начала процесса реализуется при давлении азота выше 300 *Торр* [11]. Следовательно, при давлениях выше этого значения процесс можно описать известным параболическим законом, который для скорости химического тепловыделения имеет следующий вид:

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{XUM} = K_p / \sqrt{t}, \qquad (5)$$

где К_р – константа скорости тепловыделения, обусловленная образованием твердого раствора азота в тантале.

Из уравнений (4) и (5) получаем:

$$K_{p}/\sqrt{t} = W_{1}(t_{\infty}) - W_{1}(t)$$
 (6)

или

$$W_{1}(t) = W_{1}(t_{\infty}) - K_{p} / \sqrt{t}$$
 (7)

Отсюда, построив зависимость $W_1(t)$ от $1/\sqrt{t}$, можно проверить выполнение параболического закона тепловыделения. Как видно из рис. 4, эти зависимости представляют собой прямые линии, по тангенсу угла наклона которых можно определить значения константы скорости тепловыделения K_p .



Рис. 4. Результаты обработки данных по скорости тепловыделения в параболических координатах: а – Т=1500, б– 1700, в – 2000, г – 2300°С, Р=600 *Торр*.

Как видно, при температуре выше 2000°С наблюдается некоторое отклонение от прямой линии (рис. 4г). Это обусловлено тем обстоятельством, что, как было отмечено выше, при более высоких температурах тепловыделение обусловлено не только растворением азота, но и формированием нитридной фазы.

В табл. 2 представлены значения константы скорости химического тепловыделения для процесса растворения азота в тантале, определенные при температурах 1500-2000°С.

Таблица 2

T, °C	$K_{\rm p}, \kappa a \pi / c m^{2} c^{1/2}$
1500	0.52
1600	0.64
1700	0.90
1800	1.18
1900	1.25
2000	1.77

Значения константы скорости химического тепловыделения при растворении азота в тантале

На рис. 5 представлена температурная зависимость константы скорости тепловыделения в аррениусовских координатах: lnK_p – 1/T. Эта зависимость с достаточной точностью описывается линейной функцией, свидетельствующей об экспоненциальной зависимости константы скорости от температуры:



Рис. 5. Температурная зависимость константы скорости тепловыделения при растворении азота в тантале.

При обработке данных

рис. 5 для константы скорости тепловыделения получается следующее выражение:

$$K_n = 1.2.10^2 \exp(-19000 \pm 1500 / RT) \kappa a \pi c m^2 \cdot c^{1/2}$$

В литературе известны данные по скорости тепловыделения для процесса растворения азота в тантале для более высоких температур. Так, в [6] для температур T=2200-3000°C и временах реагирования, на-

чиная с 40-50 *мс*, для константы скорости тепловыделения было получено выражение $K_p = 92.7 \exp(-20400/RT) \kappa a \pi/c m^2 E c^{1/2}$. Учитывая вид кинетических кривых тепловыделения на рис. 1, можно заметить, что данные [6] фактически относятся только к завершающей ("хвостовой") части процесса тепловыделения, и поэтому не вполне сопоставимы с полученными результатами данной работы. Об этом свидетельствует и тот факт, что, несмотря на более высокие температуры, измеренные в [6], скорости тепловыделения по абсолютной величине в 3-10 раз уступают полученным в настоящей работе.

Таким образом, впервые исследована кинетика начальных стадий (начиная с ~5 *мс*) азотирования тантала. Измерены скорости химического тепловыделения в температурном интервале 1500-2400°С и установлено, что тепловыделение преимущественно обусловлено растворением азота в тантале. Показано, что кинетика процесса при давлениях азота выше 300 *Торр* описывается параболическим зако-

ном: $\left(\frac{dq}{dt}\right)_{xuM} = K_p / \sqrt{t}$. Определена температурная зависимость константы скорости

тепловыделения в температурном интервале 1500-2000°С.

ՋԵՐՄԱՆՋԱՏՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ ՏԱՆՏԱԼԻ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՑԻՆ ԱԶՈՏԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍՈՒՄ

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

Էլեկտրաթերմոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրվել է տանտալի բարձրջերմաստիձանային ազոտացման կինետիկան սկսած ամենավաղ փուլերից (~5 մվ) T=1500-2400°C ջերմաստիձանային տիրույթում և գազային ազոտի P=50-600 Տորր Ճնշման պայմաններում։ Բացահայտվել է, որ 1500-2000°C ջերմաստիձանային միջակայքում պրոցեսի սկզբնական տիրույթում (t ≤ 0.2 վրկ) քիմիական ջերմանջատումը հիմնականում պայմանավորված է տանտալում ազոտի պինդ լուծույթի առաջացմամբ։ Փորձարարական չափումների արդյունքները համեմատելով ռեակցիոն դիֆուզիայի մոդելով կատարված հաշվարկների հետ, ցույց է տրվել, որ ազոտի 300 Տորր-ից բարձր Ճնշման արժեքների դեպքում, պրոցեսը նկարագրվում է դիֆուզիոն կինետիկայից հայտնի պարաբոլական օրենքով։ Որոշվել է ջերմանջատման արագության պարաբոլական հաստատունի ջերմաստիձանային կախումը։

KINETICS OF HEAT RELEASE AT HIGH-TEMPERATURE NITRIDATION OF TANTALUM

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

 ¹ Yerevan State University
1, A. Manukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia
²A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA 5/2, P.Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia E-mail: tsovinaradamyan@ysu.am

In the work tantalum nitridation kinetics at very initial stages (from ~5 ms) was investigated within the temperature range 1500-2400°C under the nitrogen pressure P_{N_2} =50-600 *Torr* by the electrothermographical method. It was found out that at T=1500-2000°C and early stages (t $\leq 0.2 \ sec$) of interaction of tantalum with nitrogen chemical heat release was mainly caused by dissolution of nitrogen in tantalum metal. Comparing experimental results with calculation data by the reaction diffusion model, it was shown that at nitrogen pressure more than 300 *Torr* the process was described by

the well known parabolic law, which has the following form: $(\frac{dq}{dt})_{xuM} = K_p / \sqrt{t}$ for the

heat release rate. Temperature dependence for heat release parabolic constant $\boldsymbol{K}_{\boldsymbol{p}}$ was determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Merzhanov A.G. // Ceramics International, 1995, v. 21, p. 371.
- [2] Borovinskaya I.P. // Pure and Appl. Chem., 1992, v. 64, 17, 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, 13, p. 368.
- [5] Yeh C.L., Liu E.W., Chang Y.C. // J. of the Europ. Cer. Soc., 2004, v. 24, issue 15-16, p. 3807.
- [6] Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М. // Металлы, 1980, ¹5, с. 223.
- [7] Адамян Ц.А., Степанян Е.Н., Чатилян А.А., Харатян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, ¹3, с. 316.
- [8] Rafaja D., Lengauer W., Wiesenberger H. // Acta mater., 1998, v. 46, 110, p. 3477.
- [9] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H. // Mater. Res. Bull., 2008, v. 43, issue 4, p. 897.
- [10] Таблицы ф изических величин. Справочник / под ред. акад. *И.К.Кикоина.*, М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
- [11] *Харатян С.Л.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, ¹3-4, с. 25.