

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №2, 2013 Химический журнал Армении

УДК 541.127: 546.883+546.17

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО АЗОТИРОВАНИЯ ТАНТАЛА
В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Շ. Ա. ԱԴԱՄՅԱՆ¹, Ա. Ա. ՇԱԿԻԼՅԱՆ² և Տ. Լ. ԽԱՐԱԿՅԱՆ^{1,2}

¹ Երևանский 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: tsovinaradamyanyan@ysu.am

Поступило 20 XI 2012

Электротермографическим методом исследована кинетика начальных стадий ($t=0.05-15$ с) высокотемпературного ($T=1000-2500^{\circ}\text{C}$) азотирования тантала в неизотермическом режиме при контролируемой подаче азота к поверхности металла. Температурно-временной интервал исследований и скорости нагрева образцов ($V_n=100-100000^{\circ}\text{C}$) полностью охватывают условия синтеза нитридов тантала в режиме горения. Определены кинетические закономерности роста нитридного слоя, прироста и химического тепловыделения в условиях линейного нарастания температуры образцов. В результате проведенных исследований установлена взаимосвязь между изотермическими и неизотермическими кинетическими закономерностями.

Рис. 6, библиографических ссылок 17.

Большинство химико-технологических процессов, встречающихся на практике, имеют неизотермический характер. К их числу относятся, в частности, процессы горения и воспламенения [1-3]. С другой стороны, с практической точки зрения осуществление процессов в неизотермических условиях более экономично и просто по сравнению с изотермическими процессами.

Типичным неизотермическим процессом является также получение керамических материалов (в том числе, нитридов переходных металлов) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС процесс) [4, 5]. Следует отметить, однако, что процесс СВС сопровождается рядом физико-химических превращений и явлений, которые усложняют исследование механизма и кинетики процесса. Последние, в свою очередь, важны с точки исследования

ния влияния различных факторов (температуры, давления газообразного реагента, скорости нагрева) на протекание процесса, а также разработки оптимальных условий синтеза целевых продуктов. В этом смысле моделирование поведения отдельной частицы в конкретных тепловых режимах и проведение кинетических исследований в этих условиях имеют важное практическое значение.

Система тантал–азот характеризуется наличием α -твердого раствора азота в металле Ta(N) и двух нитридных фаз: β -Ta₂N и $\square$ -TaN [6]. Азот растворяется в тантале в значительных количествах, причем с повышением температуры растворимость увеличивается (3.5 ат. % при 1000°C и около 12 ат. % при 2500°C). Нитридная фаза TaN стабильна до 2000°C, а при высоких температурах она диссоциирует. В результате этого в зависимости от условий азотирования образовавшаяся диффузионная зона имеет различную структуру.

Работы, посвященные кинетике азотирования тантала, в основном проведены в изотермических условиях [7-13]. Так, в работе [7] исследован процесс азотирования тантала при относительно низких температурах – 800-1300°C, и атмосферном давлении азота, при продолжительности взаимодействия от 20 до 300 мин. В работах [8,9] кинетика изотермического азотирования тантала и диффузионные процессы были исследованы электротермографическим методом в температурном интервале 2200-3000 и 2480-2900°C, соответственно, продолжительностью до 3 с. При этом в [8] процесс исследован при давлении 1 атм, а в [9] – изучено влияние давления на кинетику азотирования в интервале 25-760 Торр. В работах [10] и [11] была исследована диффузия азота в тантале и нитридных фазах при температурах 1700-1950 и 1400-2000°C, соответственно, при давлениях 1, 10 и 25 атм, продолжительностью от 20 до 500 ч. Характерно, что в [7,10,11] наблюдалось образование твердого раствора Ta(N) и двухфазной (Ta₂N и TaN) диффузионной зоны, а в работах [8,9] образование фазы TaN не установлено. Однако во всех этих случаях изотермическому взаимодействию предшествует неизотермическая, обычно более быстропротекающая стадия, которая в ряде случаев может сопровождаться значительным саморазогревом. Влияние и роль этого этапа, а также режима нагрева на кинетику азотирования тантала в литературе не рассмотрены. В литературе не рассмотрены также связанные с температурным режимом границы применения изотермических кинетических данных для описания неизотермических процессов.

Исходя из вышесказанного в настоящей работе была поставлена цель исследовать кинетику высокотемпературного (1000-2500°C) взаимодействия тантала с азотом в строго контролируемых условиях: при линейном нагреве образцов, и

установить взаимосвязь между изотермическими и неизотермическими кинетическими закономерностями.

Экспериментальная часть

Исследования кинетики неизотермического азотирования тантала проводились электротермографическим методом [14] с использованием быстродействующей сканирующей электротермографической установки. В качестве исходных материалов были использованы танталовые нити высокой чистоты (марки “твч”, чистота 99.7%, Россия) диаметром 100 мкм и рабочей длиной 8.5 см, которые программированно нагревались в среде газообразного азота (чистота 99.98%, содержание кислорода <0.02%) прямым пропусканием постоянного электрического тока. Компьютерный контроль обеспечивал проведение опытов в строго заданном линейном режиме нагрева образцов, а также непрерывную и автоматическую регистрацию и обработку экспериментальных данных (температура нити, выделяемая на нити электрическая мощность, электросопротивление нити).

Измерение температуры нити проводилось с помощью термостатированных кремниевых солнечных элементов. Для калибровки фотодатчиков использовалась известная зависимость электросопротивления вольфрамовой нити от температуры [15]. Погрешность измерения температуры не превышала 1.5%, а точность измерения скорости химического тепловыделения составила ± 0.1 кал/см²·с.

Эксперименты проводились в температурном интервале 1000-2500°C, при давлении азота 600 Торр. В опытах образцы сначала скачкообразно нагревались до 1000°C (за время 0.01 с), после чего нагрев продолжался линейным законом до максимальной температуры – 2500°C, которая далее поддерживалась постоянной. Скорость нагрева изменялась в диапазоне $V_n=250-25000^\circ/\text{с}$ (при измерении скорости тепловыделения – $V_n=250-100000^\circ/\text{с}$).

Непосредственно во время эксперимента были проведены *in situ* измерения скорости химического тепловыделения и электрического сопротивления образцов. Кроме того, на разных этапах взаимодействия образцы были закалены и исследованы методами гравиметрического, металлографического, электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов. Для определения привеса образцов были использованы аналитические весы ВЛР-20г с точностью 10^{-5} г при весе металлической проволоки 10^{-2} г. Микроструктура диффузионной зоны исследовалась с использованием оптической (“Jenavert, Carl Zeiss Jena”) и сканирующей электронной микроскопии (“СЭМ, BS-300, Tesla”). Идентификация фаз была проведена с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр “Дрон 3.0”).

Отметим, что измерения скорости химического тепловыделения обеспечивают получение более достоверных результатов, благодаря большим скоростям, особенно для самых начальных стадий реагирования. Методика измерения химического тепловыделения подробно изложена в работе [16].

В результате проведенных кинетических исследований, выполненных независимыми и в то же время взаимодополняющими методами (гравиметрия, металлография, калориметрия), стал возможным подробный анализ особенностей неізотермического гетерогенного взаимодействия, протекающего в рассматриваемой системе.

Результаты и их обсуждение

С помощью рентгенофазового (рис. 1) и электронно-микроскопического (рис. 2) исследований установлено, что, аналогично изотермическим условиям [17], в данном случае также имеет место образование только твердого раствора азота в тантале и нитридного слоя Ta_2N . В исследованном диапазоне давлений азота и температур образование TaN не было зафиксировано.

- 1- Ta_2N
- 2- $Ta(N)$

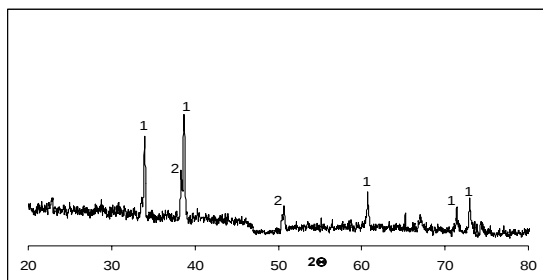


Рис. 1. Рентгенограмма азотированной нити тантала: $V_n=2500$ °/с; $t=1$ с.

Особенностью данного режима взаимодействия является то обстоятельство, что в зависимости от скорости нарастания температуры наблюдалось последовательное (при медленном нагревании), или одновременное (при быстром нагревании) образование твердого раствора и нитридного слоя.

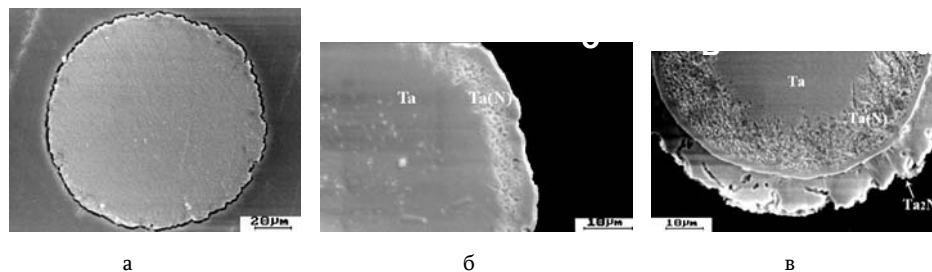


Рис. 2. СЭМ-снимки сечения танталовой нити: а) исходный образец; б, в) фрагменты: б) $V_n=500$ °/с; $t=3$ с; в) $V_n=1000$ °/с; $t=2$ с.

Проведенные измерения показали, что азотирование танталовой нити сопровождается значительным изменением ее электросопротивления. Были измерены значения электросопротивления как при комнатной температуре (путем периодического прерывания эксперимента), так и непосредственно в ходе эксперимента. На рис. 3 приведены кривые электросопротивления образца при комнатной температуре (“холодное электросопротивление”) и при температуре взаимодействия ($R_{\text{тек.}}$ – “горячее электросопротивление”) для разных скоростей нагрева образцов. Надо отметить, что азотирование тантала значительно сильнее влияет на комнатное сопротивление, которое может увеличиться до 6-8 раз. Что касается поведения горячего электросопротивления, то оно сначала скачкообразно увеличивается по сравнению с сопротивлением исходного тантала ($R_{20} \approx 1.55 \text{ Ом}$) до $\sim 5-6 \text{ Ом}$. Это обусловлено резким увеличением температуры. Впоследствии происходит более плавное увеличение, обусловленное как линейным ростом температуры, так и поглощением азота. Как можно заметить, чем выше скорость нагрева, тем быстрее возрастает электросопротивление на ранних этапах процесса.

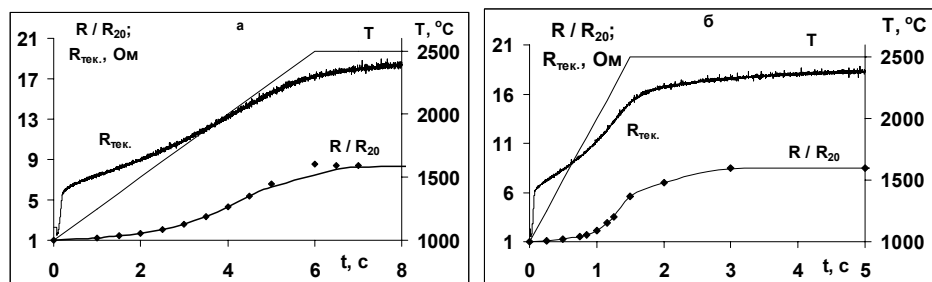


Рис. 3. Изменение холодного и горячего электросопротивлений танталовой нити при неизотермическом азотировании: а) $V_n = 250$; б) – $1000 \text{ \%}/\text{c}$.

Металлографические и гравиметрические измерения. С целью выяснения кинетических закономерностей азотирования тантала проводились периодические металлографические и гравиметрические измерения. На рис. 4 приведены кинетические кривые роста нитридного слоя Ta_2N , измеренные на микрошлифах прореагировавших образцов. Надо отметить, что с увеличением скорости нагрева образование нитридного слоя происходит на более ранних стадиях взаимодействия. Кроме того, как можно заметить, рост нитридного слоя Ta_2N описывается S-образной зависимостью. Аналогичные зависимости получены также для привеса образцов (не приведены на рисунках). Такой характер изменения обусловлен двумя конкурирующими факторами: диффузионным автоторможением, вызванным ростом нитридного слоя, и тепловым ускорением вследствие линейного нагрева. В зависимости от относительной роли этих факторов проявляется та или иная кинетическая закономерность. Отметим, что, кроме вышеприведенного случая, S-образный вид кинетических кривых может быть результатом также перехода процесса из области линейного нарастания

температуры в область стационарности. При этом наблюдается достаточно быстрое автоторможение процесса, обусловленное только диффузионным фактором. В экспериментах с высокими скоростями нагрева более типичен последний вариант.

Согласно полученным кинетическим данным, при относительно малых скоростях нагрева ($250\text{--}2500^\circ/\text{с}$) основное взаимодействие протекает на этапе нарастания температуры, между тем как при высоких скоростях нагрева ($V_n > 5000^\circ/\text{с}$) вклад неизотермического этапа уменьшается, и процесс в основном протекает в изотермическом режиме (при $T = T_{\text{max}}$). Следовательно, при достаточно высоких скоростях нагрева вкладом неизотермического взаимодействия в общем процессе можно пренебречь. Исходя из полученных результатов можно заключить, что при $V_n > 5000^\circ/\text{с}$ основное взаимодействие протекает в изотермических условиях, и, следовательно, закономерности процесса совпадают с изотермическими кинетическими закономерностями.

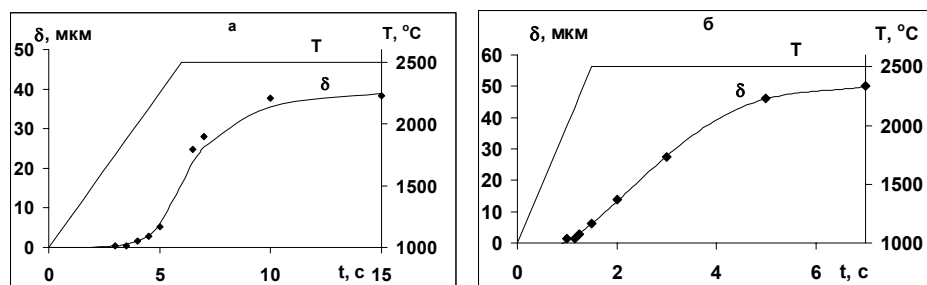


Рис. 4. Временная зависимость толщины нитрида тантала (Ta_2N): а) $V_n = 250$; б) $1000^\circ/\text{с}$.

Использование металлографического и гравиметрического методов исследования, несмотря на их простоту и надежность, дает возможность проводить измерения только начиная с определенной глубины азотирования, минуя начальную быстропротекающую стадию процесса. Последнее связано с пределом точности этих методов (точность весов, разрешение микроскопа и т.д.).

Измерения скорости химического тепловыделения. С целью исследования самых ранних этапов взаимодействия тантала с азотом проводились измерения скорости химического тепловыделения при скоростях нагрева $250\text{--}100000^\circ/\text{с}$ (рис. 5). При этом для скоростей нагрева меньше $1000^\circ/\text{с}$ практически не удалось проводить надежные измерения из-за малых значений тепловыделения. Надо отметить, что с увеличением скорости нагрева происходит как увеличение максимального значения скорости тепловыделения, так и сдвиг основного тепловыделения в изотермическую область (рис. 5в).

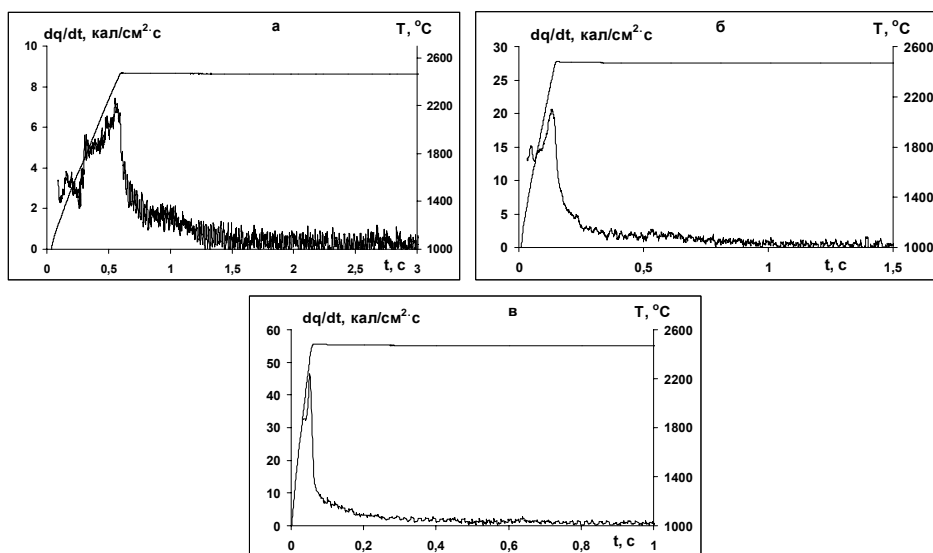


Рис. 5. Кривые скорости химического тепловыделения при разных скоростях нагрева: $V_n = 2500$ (а); 10000 (б); 25000 °C/с (в).

Максимальное значение скорости химического тепловыделения увеличивается с ростом скорости нагрева, асимптотически стремясь к значению, определенному при изотермическом взаимодействии (рис. 6). Так, если при скоростях нагрева 1000 - 5000 °C/с максимальная скорость тепловыделения составляет всего 2 - 12 кал/см²с, то при более высоких значениях (50000 - 100000 °C/с) она значительно возрастает и стремится к постоянному значению – 55 - 57 кал/см²с, полученному для изотермического взаимодействия. Таким образом, для диффузионных процессов, протекающих с автоторможением, скорость процесса зависит как от температуры, так и от скорости нагрева.

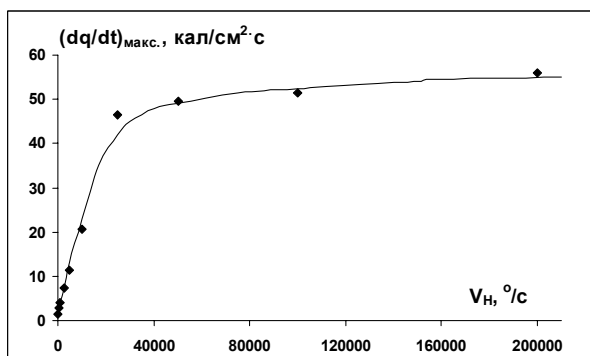


Рис. 6. Зависимость максимального значения скорости химического тепловыделения от скорости нагрева.

Из приведенных данных можно заключить, что при скоростях нагрева выше 50000 °C/с доля неизотермического этапа резко уменьшается, и основные кинетические

тические закономерности тепловыделения практически не отличаются от изотермических.

Таким образом, в данной работе исследована кинетика высокотемпературного азотирования тантала в неизотермических условиях на начальной быстротекающей стадии. Исследованная область температура–продолжительность взаимодействия–скорость нагревания полностью охватывает условия синтеза нитридов тантала в режиме горения. Установлено, что в условиях линейного нагрева кинетика взаимодействия описывается S-образной кривой, вид которой обусловлен одновременным воздействием двух конкурирующих факторов: тепловым ускорением и диффузионным автоторможением процесса. С увеличением скорости нагрева вклад неизотермического взаимодействия уменьшается, и основное взаимодействие протекает в изотермических условиях при максимальной температуре. Определены границы применимости изотермических кинетических данных для описания процесса неизотермического азотирования тантала.

ՏԱՆՏԱԼԻ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԱԶՈՏԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ՈՉ ԻԶՈԹԵՐՄ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ

Ծ. Ա. ԱՂԱՄՅԱՆ, Հ. Ա. ՉՍԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Էլեկտրաթերմոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրվել է տանտալի բարձրջերմաստիճանային ($T=1000-2500^{\circ}\text{C}$) ազոտացման սկզբնական փուլերի ($t=0.05-15$ վ) կինետիկան ոչ իզոթերմ ռեժիմում, մետաղական մակերևույթին ազոտի վերահսկելի տրման դեպքում: Հետազոտությունների ջերմաստիճանա-ժամանակային և տաքացման արագությունների ($V_{տ}=100-100000^{\circ}/վ$) տիրույթները լիովին ընդգրկում են այրման ռեժիմում տանտալի նիտրիդների սինթեզի պայմանները: Որոշվել են նիտրիդային շերտի աճման, զանգվածի փոփոխության և քիմիական ջերմանջատման կինետիկական օրինաչափությունները նմուշների ջերմաստիճանի գծային բարձրացման պայմաններում: Ցույց է տրվել, որ նմուշների զանգվածի փոփոխության և Ta_2N նիտրիդային շերտի աճման կինետիկական կորերը նկարագրվում են S-աձև ժամանակային կախվածությամբ: Վերջինս պայմանավորված է երկու մրցակից գործոնների՝ դիֆուզիոն ինքնարգելակման և ջերմային արագացման միաժամանակյա ազդեցությամբ: Որոշվել է տաքացման արագության ազդեցությունը պրոցեսի կինետիկական բնութագրերի վրա: Իրականացված ուսումնասիրությունների արդյունքում հաստատվել է իզոթերմ և ոչ իզոթերմ կինետիկական օրինաչափությունների փոխադարձ կապը:

KINETIC LAWS OF HIGH-TEMPERATURE NITRIDATION OF TANTALUM UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

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

¹ Yerevan State University

1, A. Manoukian Str., Yerevan, 0025, Armenia

²A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA

5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

E-mail: tsovinaradamyanyan@ysu.am

The high-temperature kinetics of early stages ($t=0.05-15s$) of tantalum nitridation was investigated by electrothermographical method under non-isothermal regime, within temperature range 1000-2500°C and controlled supply of nitrogen to the metallic surface. The temperature-time and heating rate ($V_h=100-100000$ °/s) ranges fully include the conditions of synthesis of tantalum nitrides in combustion mode. Kinetic curves of weight gain of the samples and Ta₂N nitride layer growth are described by S-shape time dependence. This dependence is caused by simultaneous influence of two factors: diffusive self-retarding and thermal acceleration of the process. The influence of heating rate on kinetic parameters of the process was determined. As a result the relation between isothermal and non-isothermal kinetic laws was established.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Хайкин Б.И., Блошенко В.Н., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва, 1970, т. 6, ¹⁴, с. 474.
- [2] Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, ¹¹, с. 4.
- [3] Merzhanov A.G., Mukasyan A.S. Tverdoplamennoe gorenie (Solid-Flame Combustion), Moscow, Torus Press, 2007, 336 p.
- [4] Merzhanov A.G. // Russ. Chem Rev., 2003, v. 72(4), p. 323.
- [5] Левашов Е.А., Рогачев А.С., Курбаткина В.В., Максимов Ю.М., Юхвид В.И. Перспективные материалы и технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М., Изд. Дом МИСИС, 2011, 337 с.
- [6] Phase diagram database TAPP 2.2.
- [7] Osthagen K., Kofstad P. // Journal of the Less-common Metals, 1963, v. 5, p. 7.
- [8] Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М. // Металлы, 1980, ¹⁵, с. 223.
- [9] Вадченко С.Г., Григорьев Ю.М. // Металлы, 1980, ¹¹, с. 194.
- [10] Rafaja D., Lengauer W., Wiesenberger H. // Acta mater., 1998, v. 46, ¹¹⁰, p. 3477.
- [11] Wiesenberger H., Lengauer W., Ettmayer P. // Acta mater., 1998, v. 46, ¹², p. 651.
- [12] Gruner W., Wollein B., Lengauer W. // Microchim. Acta, 2004, v. 146, p. 1.
- [13] Zhang Zhou, Stangle G.C. // J. of Mater. Sci., 1995, v. 30, p. 3256.
- [14] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H. // Mater. Res. Bull., 2008, v. 43, iss. 4, p. 897.
- [15] Таблицы физических величин. Справочник / под ред. акад. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
- [16] Адамян Ц.А., Киракосян А.Г., Харатян А.С., Чатилиан А.А., Харатян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, ¹¹⁻², с. 30.
- [17] Адамян Ц.А., Степанян Е.Н., Чатилиан А.А., Харатян С.Л. // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, ¹³, с. 316.