

СВС система Ti-Co-N: механизм фазообразования и роль промежуточных фаз

О.А. Шкода*

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

*O.Shkoda@dsm.tsc.ru

Аннотация. Работа посвящена уточнению механизма фазообразования в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, нахождению взаимосвязи фазового состава продукта сгорания с типом промежуточных нестабильных нитридов, которые образуются в волне горения, и их связи с диаграммой состояния системы, при изменении различных начальных параметров. Установлена взаимосвязь параметров горения, диаграммы состояния, механизма фазообразования и роли промежуточных фаз нитридов в этом.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, диаграмма состояния, фазообразование, фаза, нитриды.

1. Введение

В работе исследуется самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) в системе Ti-Co-N. Подобные системы металла и газообразного азота в режиме СВС изучались для многих систем [1–6]. Изучено фазообразование в волне горения, показано, что формирование конечного продукта происходит через промежуточную стадию образования полунитрида Me₂N (Me – металл, где Me₁ – металл первый, Me₂ – металл второй) или твердого раствора азота в металле, которые в зоне догорания доазотируются до нитрида, близкого по составу к стехиометрическому MeN [7, 8]. Фазы подобного типа Me_mN_n могут выявляться в тонких пленках и обладать сверхпроводниковыми, каталитическими и другими функциональными свойствами [9]. Расширение класса синтезируемых нитридных соединений позволит получать материалы с новыми уникальными свойствами.

Данная работа посвящена исследованию механизма фазоструктурообразования СВС системы: Ti-Co-N в волне горения. Рассматриваемая химически активная среда является открытой, необратимой, нелинейной или, диссипативной, так как в нее непрерывно поступает азот, непрерывно же выходит продукт, входит и выходит энергия. Каждый акт СВС является своеобразным датчиком, дающим сведения о химически активной среде, характеризующим её состояние. Зоны химических реакций системы представляют собой твердожидкий расплав, соответствующий L-S («солидус» – «ликвидус») расплаву диаграммы состояния системы, в которую непрерывно поступает активный реагент - газообразный азот. Все получаемые параметры горения такой системы при самых различных начальных условиях в первую очередь характеризуют поведение высокотемпературной химически активной твердожидкой среды [10]. СВС-процессы в системе Ti-Co-N протекают только внутри твердожидкостного расплава L-S диаграммы состояния [11–13].

2. Условия эксперимента

СВС образцов проводили в реакторе постоянного давления в среде азота. Относительная плотность варьировалась от 0.22 до 0.38. Исходный состав изменился в соотношении: Co/Ti, мас.%, в пределах значений 5/50. Конечные и промежуточные продукты были изучены с помощью РФА-анализа и закалки. Основная расчетная величина – полнота превращения. Данная величина рассчитывалась по формуле

$$\eta_i = \frac{100\% \cdot N_{zp}}{(N_{zp} + Ti_{zp}) \cdot 22.63}, \quad (1)$$

где N_{zp} – усвоенный азот (в граммах), $(N_{zp} + Ti_{zp})$ – весовой процент содержания азота в реальных моонитридах, 22.63 – весовой процент содержания азота в стехиометрии. Значение данной формулы: доля реально образованных нитридов продуктов горения к тому количеству моонитридов, которые образовались бы при $\eta = 1$. Изменения концентрации среды, скорости потока азота, скорости горения образцов получали за счет изменения начальных параметров (исходная концентрация веществ, исходная плотность образцов, диаметр, высота образцов, и т.д.).

3. Результаты

Главной особенностью фильтрационного синтеза в системах металл-газ является зависимость состава продуктов и параметров горения от давления и состава газовой среды, от диаметра брикета и его проницаемости. Большое значение имеет способ доставки газового реагента к зоне горения: самопроизвольная фильтрация (при этом, зона горения выполняет роль «насоса», всасывающего газ-реагент). При фильтрационном синтезе уменьшение температуры и скорости горения приводит к увеличению количества связанного газа в продукте, и к равномерности его распределения по объему образца. Это вызвано возможным расплавлением полупродуктов реакции, ухудшением проницаемости образца и отсутствием процессов догорания. Качество синтезированных продуктов зависит от соотношения характерных времен фильтрации, химической реакции и тепловой релаксации продукта. Важную роль для фильтрационных синтезов играет процесс догорания. Газообразный реагент по механизму реакционной диффузии насыщает лишь поверхностные слои образца, а внутренняя часть остается недореагировавшей.

В смеси Ti-Co при нагреве до температуры ликвидус происходят фазово-структурные изменения при которых образуется твердожидкий расплав. При достижении температуры солидус смесь Ti-Co преобразуется в соединение-смесь (интерметаллид или твердый раствор). Исходная размерность зерна порошка – 40 мкм, а мелких кристаллов, составляющих частицу до 5 мкм. Проплавление при достижении линии солидус происходит по границам зерен; и в расплаве появляются уже микронные частицы. При дальнейшем приближении к линии ликвидус размер частиц уменьшается и стремится к нулю за счет плавления частиц смеси. Т.е. при переходе от солидус к ликвидус плавящиеся частицы обязательно проходят через наноразмерность.

В данной работе исследуется нелинейная открытая диссипативная структура, в нее непрерывно поступает энергия, вещество и «информация» в виде возможных типов кристаллических решеток промежуточных поверхностных нитридов [12, 13]. Система является высокотемпературной химически активной средой, которая состоит из суспензированного расплава, охватывающий все зоны химических реакций волн горения СВС-системы Me1-Me2-N (твердо-жидкий L-S расплав, который образуется при нагреве исходной среды Me1-Me2 до температур выше линии S и ниже линии L, характерных для двойных диаграмм плавкости Me1-Me2). Разные исходные данные эксперимента определяют разные свойства L-S расплава, что обуславливает образование разного типа нитридов металлов при проникновении азота в расплав. Центрами химических реакций азотирования, нитридирования являются наноразмерные (субмикронные) интерметаллидные соединения исходных металлов. Интерметаллиды получают при плавлении исходных смесей двух металлов в области температур между состояниями солидус и ликвидус.

В процессе нагревания исходной смеси чистого титана и кобальта в определенных стехиометрических отношениях, в титан диффузионно входит кобальт и наоборот. К моменту плавления в системе нет чистого титана или кобальта. В L-S расплав входит равновесный интерметаллид, соответствующий выбранному составу согласно фазовой

диаграмме состояния Ti-Co. Он находится во взвешенном состоянии в титано-кобальтовом расплаве. Поступающий азот взаимодействует с этим интерметаллидом по каталитическому механизму. Нитрид титана образуется за счет взаимодействия с атомарным азотом, образующимся при распаде нитрида кобальта. В результате реакции конечный продукт состоит из нитрида титана и интерметаллидной матрицы с небольшим количеством закаленных нитридов кобальта.

Установлено, что количество усвоенного азота образует целочисленные атомные отношения и с кобальтом, и с титаном, обозначенных соответственно $m:n$ и $p:l$. Количество их составляло 18. При любых изменениях начальных условий (изменение плотности исходного состава, диаметра образца и т.д.) и большом количестве опытов число отношений оставалось таким же. В каждом же отдельно проделанном опыте существует определенное отношение $m:n$ и $p:l$. РФА отдельного продукта горения показал наличие набора реальных нитридов с разными индексами, причем индексы не всегда соответствовали расчетным.

Вне зависимости от исходного состава, дисперсности порошков, плотности образца, значения таких параметров горения, как полнота превращения, максимальная температура горения, количество поглощенного стехиометрического азота, полученные в ходе экспериментов, лежат в области между линиями солидус и ликвидус, т.е. в области твердо-жидкой суспензии, или определяются этой областью [11]. При нанесении значений полнот превращений, точки $\Sigma\eta_i$ четко располагаются по кривым, которые повторяют ход кривой температуры ликвидус, при этом, все кривые (траектории) берут начало с линии солидус. Значения $\Sigma\eta_i$ заполнили пространство, полностью совпадающее с пространством, ограниченным линиями ликвидус и солидус. Это означает, что процессы СВС проходят только в пределах твердо-жидкого расплава L-S.

Эти же экспериментальные точки, в этом же координатном пространстве, могут быть объединены в другие траектории с объединяющим инвариантом. Распределение значений полноты превращения по линиям $N/Co = \text{const}$ для различных составов исходной смеси в сочетании с диаграммой состояния Ti-Co показано на рис.1. Здесь объединяющим инвариантом являются фазы нитрида кобальта.

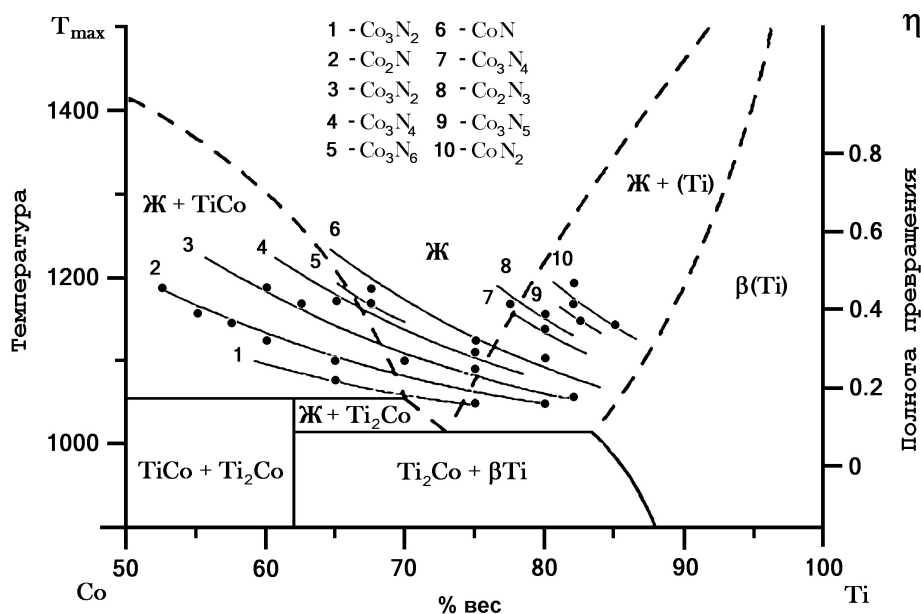


Рис.1 Распределение значений полноты превращения по линиям $N/Co = \text{const}$ для различных составов исходной смеси в сочетании с диаграммой состояния Ti-Co.

4. Выводы

Выявлены типы нитридных соединений, образующихся как в волне горения, так и в конечном продукте.

Найден объединяющий инвариант при распределении значений полноты превращения по линиям $N/Co = \text{const}$ для различных составов исходной смеси в сочетании с диаграммой состояния Ti-Co.

Вне зависимости от исходных параметров (состав, дисперсность порошков, плотность образца), значения параметров горения, (полнота превращения, максимальная температура горения, количество поглощенного стехиометрического азота), полученные в ходе экспериментов, лежат в области между линиями солидус и ликвидус, то есть в области твердой суспензии.

Благодарности

Светлая память Расколенко Ларисе Григорьевне, чьи идеи легли в основу этой работы. Благодарность Пеленевой Софии за помощь в проведении экспериментов.

5. Литература

- [1] Merzhanov A.G., Sharivker S.Y., *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides, High Technology*, **68**, 1999; doi: 10.1007/978-94-011-4562-6_12
- [2] Khina B.B., Belyaev A.V., Vityaz' P.A., et al., *Powder. Metall. Met. Ceram.*, **36**, 298, 1997; doi: 10.1007/BF02676221
- [3] Dehlouz S., Alhussein A., Lacroix F., et al., *J. of Materi. Eng. and Perform.*, **29**, 8461, 2020; doi: 10.1007/s11665-020-04709-w
- [4] Oniashvili G.S., Aslamazashvili Z.G., Zakharov G.V., et al., *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **22**, 185, 2013; doi: 10.3103/S106138621304002X
- [5] Amosov A.P., *Russ. J. Non-ferrous Metals*, **58**, 530, 2017; doi: 10.3103/S1067821217050029
- [6] Raskolenko L.G., Gerul'skii A.Y., *Inorg. Mater.*, **44**, 30, 2008; doi: 10.1134/S0020168508010056
- [7] Maksimov Y.M., Lepakova O.K., Raskolenko L.G., *Combust. Explos. Shock Waves*, **24**, 43, 1988; doi: 10.1007/BF00749069
- [8] Kruglova N.V., Raskolenko L.G., Maksimov Yu.M., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.*, **2**, 56, 2006.
- [9] Yamamoto T., Kikkawa S., Kanamaru F., *Journal of Solid State Chemistry*, **115**, 353, 1995; doi: 10.1006/jssc.1995.1144
- [10] Raskolenko L.G., Shkoda O.A., *Eurasian Physical Technical Journal*, **7**, 49, 2010.
- [11] Shkoda O.A., *Proceedings 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020)*; doi: 10.1109/EFRE47760.2020.9242011
- [12] Расколенко Л.Г., Шкода О.А., *XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*, **1**, (Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016).
- [13] Raskolenko L.G., Shkoda O.A., *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.*, **22**, 84, 2013; doi: 10.3103/S1061386213020076