

импульсов — возникновение отдельных очагов, в которых реакция протекает с повышенной скоростью по отношению к общей массе реагирующей смеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С. С., Доронин Г. С., Кошевой В. П. и др. ФГВ, 1968, 4, 1, 108.
2. Шубитидзе С. О., Набатов С. С., Якушев В. В. и др. Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация и ударные волны.— Черноголовка, 1986.
3. Набатов С. С., Дремин А. Н., Шубитидзе С. О. и др. ФГВ, 1986, 22, 6, 130.
4. Бацанов С. С. Детонация. Критические явления. Физико-химические превращения в ударных волнах.— Черноголовка, 1978.
5. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ: Справочник.— М.: Наука, 1979.

*п. Черноголовка*

*Поступила в редакцию 25/IV 1987,  
после доработки — 24/III 1988*

УДК 546 : 621.762

Р. А. КАРИМЯН, С. К. ДОЛУХАНИЯ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ $Ti + VN + N + H$ .

### СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ НИТРИДОВ И ГИДРИДНИТРИДОВ

Цель настоящей работы — исследование закономерностей горения системы  $Ti + VN + N + H$  на основе  $Ti$  и  $V$ , выявление условий протекания реакций, которые возможны в этой сложной системе, и синтез сложных нитридов и гидридонитридов.

В [1] изучено горение титана в смеси азота и водорода и получены гидридонитриды титана с ГПУ-структурой. Показано также, что взаимодействие  $V$  с  $N$  или  $H$ , а также со смесью  $N + H$  в режиме горения очень слабое. Причина этого кроется, по-видимому, в дисперсности  $V$ . Фактически порошков  $V$  заводской поставки не существует, а дробление друз электролитического  $V$  приводит к сильному окислению, вследствие чего ухудшается его реакционная способность. Для избежания этого явления решено предварительно гидрировать исходный  $V$ , так как гидриды ванадия легко дробятся. Таким образом получены мелкодисперсные гидриды ванадия дисперсностью  $< 50$  мкм состава  $VH_{0,5-0,7}$ , которые в дальнейшем использовались в качестве исходного сырья при исследовании процессов горения системы  $Ti + VN + N + H$ .

В качестве исходных металлов использованы  $Ti$  марки ПТМ дисперсностью  $< 63$  мкм и  $V$  марки ВЭЛ-2. Эксперименты проведены по следующей методике. Шихту состава  $Ti_x(VN_y)_{1-x}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,9$ ,  $0,5 \leq y \leq 0,7$ ) в виде таблеток с относительной плотностью  $\Delta = 0,7 \div 0,8$  предварительно сжигали в атмосфере азота при различных давлениях  $p$ . Затем продукты горения в насыщенном виде сжигали в атмосфере водорода при  $p_{H_2} = 10 \div 20$  атм. Температуры измеряли термоэлектрическим методом с использованием вольфрам-ренийевых и хромель-алюмелевых термопар диаметром 100 и 200 мкм соответственно потенциометром КСП-4. При горении таблеток термопара устанавливалась у нижнего торца таблетки на глубине 3—5 мм, а у образцов, насыпанных в кварцевый стакан, спай термопары помещался на максимально возможную глубину сверху образца.

В табл. 1 представлены данные, полученные при горении исследуемой системы при  $p_{N_2} = 10$  атм. Анализ результатов показал, что про-

Т а б л и ц а 1

Состав исходной шихты	N, %	H, %	Фазовый состав продуктов горения
Ti <sub>0,9</sub> (VH) <sub>0,1</sub>	17,21	0,22	Ti <sub>0,9</sub> V <sub>0,1</sub> N <sub>0,72</sub> , $a = 4,204 \text{ \AA}$
Ti <sub>0,8</sub> (VH) <sub>0,2</sub>	16,45	0,25	Ti <sub>0,8</sub> V <sub>0,2</sub> N <sub>0,68</sub> , сл. TiN *, $a = 4,212 \text{ \AA}$
Ti <sub>0,7</sub> (VH) <sub>0,3</sub>	15,40	0,27	TiN, TiN *, сл. VN
Ti <sub>0,6</sub> (VH) <sub>0,4</sub>	15,49	0,23	TiN, VN
Ti <sub>0,5</sub> (VH) <sub>0,5</sub>	16,78	0,21	TiN, VN
Ti <sub>0,4</sub> (VH) <sub>0,6</sub>	16,98	0,11	TiN, VN
Ti <sub>0,3</sub> (VH) <sub>0,7</sub>	16,22	0,15	VN, TiN
Ti <sub>0,2</sub> (VH) <sub>0,8</sub>	16,88	0,18	VN, TiN
Ti <sub>0,1</sub> (VH) <sub>0,9</sub>	17,24	0,22	Ti <sub>0,1</sub> V <sub>0,9</sub> N <sub>0,75</sub> , сл. TiN, $a = 4,123 \text{ \AA}$

П р и м е ч а н и е. Указан массовый состав N и H. Звездочкой обозначен твердый раствор.

дукты горения шихты составов Ti<sub>0,9</sub>(VH<sub>v</sub>)<sub>0,1</sub> и Ti<sub>0,8</sub>(VH<sub>v</sub>)<sub>0,2</sub> представляют собой однофазные сложные нитриды Ti<sub>0,9</sub>V<sub>0,1</sub>N<sub>0,72</sub> и Ti<sub>0,8</sub>V<sub>0,2</sub>N<sub>0,68</sub> с ГЦК-структурой. Ясно, что при горении указанных смесей процесс ведет реакция Ti + N<sub>2</sub>, вовлекая гидрид ванадия в горение. При этом гидрид ванадия разлагается во фронте горения, что подтверждается видом температурных профилей (рис. 1), снятых в ходе эксперимента, и вступает в реакцию с азотом, образуя нитридную фазу. В первых двух составах (из табл. 1), богатых титаном, по-видимому, происходит взаимное растворение нитридов титана и ванадия. Поэтому параметры кристаллической решетки полученных однофазных нитридов по сравнению с параметрами кристаллических решеток бинарных составляющих сложной системы — нитридов титана и ванадия — несколько отличаются и в данном случае ближе к параметру TiN ( $a = 4,24 \text{ \AA}$ ). С увеличением содержания гидрида ванадия в шихте, начиная с Ti<sub>0,7</sub>(VH<sub>v</sub>)<sub>0,3</sub>, в конечных продуктах появляется фаза VN<sub>x</sub> с ГЦК-структурой, доля которой растет с увеличением содержания гидрида ванадия в исходной шихте. Соответственно доля фазы TiN уменьшается. При горении состава Ti<sub>0,1</sub>(VH<sub>v</sub>)<sub>0,9</sub> в азоте образуется однофазный нитрид с ГЦК-структурой, параметр которой ( $a = 4,123 \text{ \AA}$ ) ближе по значению к соответствующему для VN ( $a = 4,09 \text{ \AA}$ ).

На рис. 2 представлена зависимость параметров решетки продуктов горения шихты состава  $x\text{Ti} + (1-x)\text{VH}_v$  в азоте при  $P_{N_2} = 10 \text{ атм}$  от соотношения исходных компонентов для синтезированных однофазных



Рис. 2. Зависимость параметров кристаллических решеток нитридов от соотношения исходных компонентов.

Рис. 1. Температурные профили горения шихты составов Ti<sub>0,3</sub>(VH<sub>v</sub>)<sub>0,7</sub> (1) и Ti<sub>0,2</sub>(VH<sub>v</sub>)<sub>0,8</sub> (2) при  $\mu_{N_2} = 10 \text{ атм}$  (штриховыми линиями показана область разложения VH<sub>v</sub>).

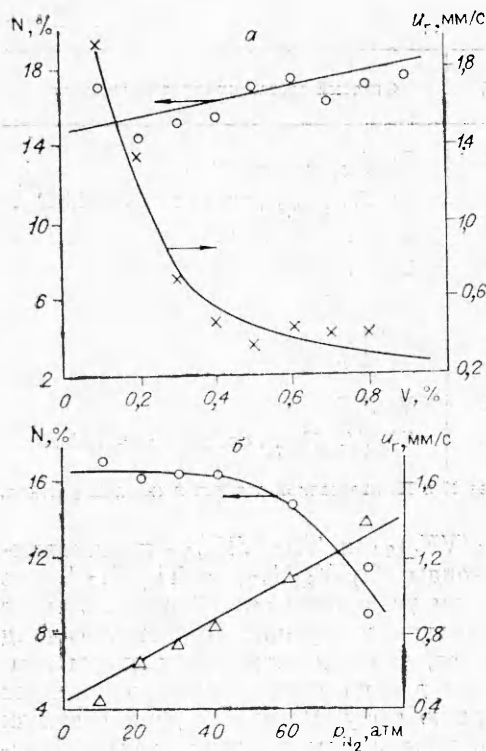


Рис. 3. Зависимость скорости горения и содержания азота в конечном продукте от состава исходной шихты (а) и от давления азота при горении  $\text{Ti}_{0,4}(\text{VN}_y)_{0,6}$  (б).

и двухфазных нитридов, которая демонстрирует растворимость двух нитридов в режиме горения. На рис. 3, а представлены зависимости скорости горения  $u_r$  и содержания азота в конечных продуктах от состава шихты. С увеличением доли  $\text{VN}_y$  величина  $u_r$  понижается, а содержание  $N$  увеличивается. Это естественно, поскольку  $\text{VN}_y$ , разлагаясь во фронте горения, в начальный момент смягчает условия нитрирования (понижает  $T_r$  и  $u_r$ ), следовательно, устраняет диффузионные затруднения, связанные с плавлением исходных металлов во фронте горения. Приведенные в табл. 1 продукты почти не взаимодействуют с водородом в режиме горения. В составах, богатых фазой  $\text{VN}_x$ , частично разлагается нитрид ванадия, вследствие чего концентрация  $N$  понижается на 1—2 %.

В другой серии экспериментов, проведенных при  $p_{N_2} = 70 \div 80$  атм, показано, что аналогично системе  $\text{Me} + \text{N}$  [2]  $p_{N_2}$  существенно влияет на формирование конечных продуктов горения. Визуальный осмотр последних показал, что они частично оплавлены, притом плавление в большей мере наблюдается в составах, богатых титаном. Из химического анализа конечных продуктов следует, что содержание связанного азота значительно ниже, чем в образцах, сгоревших при  $p_{N_2} = 10$  атм.

При горении первых двух составов (табл. 2) образуются в основном однофазные взаимно твердые растворы азота в титане и ванадии с небольшим количеством фазы нитрида титана. При последующем сжигании образцов в атмосфере водорода получены однофазные сложные гидридонитриды на основе  $\text{Ti}$  и  $\text{V}$  с ГПУ-структурой. При этом массовое содержание  $N$  достигает 2—2,5 %, а концентрация  $N$  по сравнению с исходной значительно понижается. Необходимо отметить, что при горении в атмосфере водорода нитридная фаза уменьшается вплоть до следов. Содержание  $N$  в сложных гидридонитридах —  $\text{Ti}_{0,9}\text{V}_{0,1}\text{N}_{0,26}\text{H}_{1,19}$  и  $\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}\text{N}_{0,21}\text{H}_{1,35}$  с ГПУ-решеткой выше, чем в гидридонитридах титана [1]. По-видимому, присутствие  $\text{V}$  улучшает абсорбционные свойства образованных ГПУ-фаз.

Установлено, что горение в водороде сложных твердых растворов сильно зависит от содержания  $N$  в исходных образцах. Более бедные

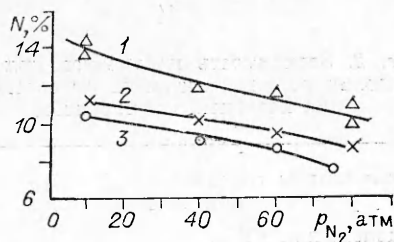


Рис. 4. Зависимость содержания  $N$  в конечных продуктах от  $p_{N_2}$  при горении составов  $\text{Ti}_{0,8}(\text{VN}_{0,7})_{0,2}$  (1),  $\text{Ti}_{0,8}(\text{VN}_{0,5})_{0,2}$  (2),  $\text{Ti}_{0,8}\text{V}_{0,2}$  (3).

азотом твердые растворы при взаимодействии с водородом наряду со сложным гидридонитридом образуют фазу  $TiN_2$  [1]. Богатые азотом твердые растворы слабо реагируют с водородом. Содержание N в твердых растворах можно регулировать либо путем изменения  $P_{N_2}$ , либо варьированием концентрации N в гидриде ванадия, содержащемся в исходной шихте (см. рис. 3, 6 и 4).

Незначительные результаты получены при горении  $Ti_{0,7}(VN)_{0,3}$  и  $Ti_{0,6}(VN)_{0,4}$  при  $P_{N_2} = 80$  атм и дальнейшем воспламенении их в атмосфере водорода (см. табл. 2). Первоначально при горении в азоте образуется в основном фаза  $TiN_2$  с ГЦК структурой. Кроме того, обнаружены в небольших количествах твердые растворы азота в титане с ГПУ-структурой и следы  $VN_2$ . После горения этого продукта в водороде образуются сложные гидридонитриды с ГЦН-структурой и следы твердого раствора N в Ti, а фаза  $VN_2$  исчезает. Необходимо добавить, что при горении Ti в смеси N+H и в водороде преимущественно полученных твердых растворов азота в титане образуются ГЦН-гидридонитриды не наблюдается.

Горение смесей, богатых VN, в азоте, начиная с  $Ti_{0,5}(VN)_{0,5}$ , приводит к повышению в конечных продуктах горения доли фазы  $VN_2$  и к увеличению содержания N. При взаимодействии этих продуктов с H в режиме горения происходит незначительное поглощение H в пределах 0,15—0,4%, в содержании N в продуктах горения понижается на 2—3%.

Исследование процесса горения тех же составов в смеси газоз N+H показало, что наибольший интерес представляют первые четыре состава, богатые Ti. По аналогии с горением Ti [3] или Zr [4] в смеси N+H и здесь можно выделить три основные тенденции возможных реакций в зависимости от соотношения парциальных давлений: 1)  $P_{N_2} \gg P_{H_2}$ , реакцию горения ведет

Таблица 2

Состав исходной шихты	$P_{N_2} = 70 \div 80$ атм			$P_{N_2} = 20$ атм		
	N, %	H, %	Фазовый состав продуктов горения	N, %	H, %	Фазовый состав продуктов горения
$Ti_{0,9}(VN)_{0,1}$	7,98	0,37	$Ti_{0,9}V_{0,1}N_{0,3}$ (ГПУ), TiN (ГЦК)	6,88	2,24	$Ti_{0,9}V_{0,1}N_{0,26}H_{1,19}$ (ГПУ), сл. TiN
$Ti_{0,8}(VN)_{0,2}$	9,24	0,40	$Ti_{0,8}V_{0,2}N_{0,35}$ (ГПУ), TiN (ГЦК)	5,62	2,55	$Ti_{0,8}V_{0,2}N_{0,21}H_{1,35}$ (ГПУ), сл. TiN
$Ti_{0,7}(VN)_{0,3}$	8,57	0,22	$Ti_{0,7}V_{0,3}N_{0,33}$ (ГЦК), TiN *, сл. VN	5,02	1,51	$Ti_{0,7}V_{0,3}N_{0,2}H_{0,8}$ (ГЦК), сл. TiN *
$Ti_{0,6}(VN)_{0,4}$	9,00	0,47	$Ti_{0,6}V_{0,4}N_{0,35}$ (ГЦК), TiN*, сл. VN	6,65	1,03	$Ti_{0,6}V_{0,4}N_{0,25}H_{0,55}$ (ГЦК), сл. TiN *
$Ti_{0,5}(VN)_{0,5}$	12,95	0,30	TiN, VN, сл. TiN *	10,4	0,36	TiN, VN *, сл. VN
$Ti_{0,4}(VN)_{0,6}$	11,51	0,31	TiN, VN	10,14	0,16	TiN, VN
$Ti_{0,3}(VN)_{0,7}$	13,4	0,22	TiN, VN	10,21	0,35	TiN, VN, сл. VN *
$Ti_{0,2}(VN)_{0,8}$	17,1	0,20	TiN, VN	15,22	0,14	VN, TiN, сл. VN *
$Ti_{0,1}(VN)_{0,9}$	15,0	0,15	VN, TiN	10,17	0,45	VN, сл. TiN

\* Твердый раствор.

азот, образуются нитриды с ГЦК-структурой; 2),  $p_{N_2} \ll p_{H_2}$ , реакцию горения ведет водород, образуя гидриды, а составы, богатые гидридом ванадия, вообще не реагируют; 3)  $1 \leq p_{N_2}/p_H \leq 2$ , создаются условия для прохождения одновременно нескольких реакций, характерных для этой системы. В последнем случае составы, богатые Ti, образуют в основном нитриды и гидридонитриды с ГПУ- и ГЦК-структурами, однако содержание H в них не превышает 0,5—1 %.

Исходя из экспериментальных данных, можно заключить, что при горении смеси титана и гидроксида ванадия в атмосфере азота при  $p_{N_2} = 10$  атм в основном образуются ГЦК-нитридные фазы: однофазные — в образцах, богатых титаном либо ванадием, и двухфазные  $TiN + VN$  в промежуточных составах. Эти же составы при  $p_{N_2} = 70 \div 80$  атм образуют: а) однофазные твердые растворы азота в титане и ванадии (при ~80 % Ti), которые, взаимодействуя с водородом, превращаются в сложные однофазные гидридонитриды титана и ванадия с ГПУ-структурой, богатые водородом (со следами TiN); б) сложные ненасыщенные нитриды (в  $Ti_{0,7}(VN_y)_{0,3}$ ,  $Ti_{0,6}(VN_y)_{0,4}$ ), которые при воспламенении в водороде образуют ГЦК-гидридонитриды (со следами  $TiN_{т.р.}$ ).

Анализ результатов настоящих исследований показал, что введение V в шихту приводит к повышению абсорбционных свойств ГПУ-фазы твердого раствора азота в титане, а также к формированию ГЦК гидридонитридной фазы. Кроме того, наличие V расширяет область гомогенности ГЦК нитридной фазы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Долуханян С. К., Алексанян А. Г., Сейранян Г. Б. и др. Докл. АН СССР, 1984, 276, 1, 136.
2. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов. Отчет ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1971.
3. Долуханян С.К., Налбандян А. Б., Сейранян Г. Б. и др. А. с. 1057411. Бюл. № 44, 1983.
4. Долуханян С. К., Алексанян А. Г., Налбандян А. Б. и др. ФГВ, 1985, 24, 3, 73.

г. Ереван

Поступила в редакцию 17/VIII 1989,  
после доработки — 1/III 1990

УДК 541.122 : 546 : 547

Н. Н. АГАДЖАНИЯН, С. К. ДОЛУХАНИЯН

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $Zr + Nb + N + H$ . СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ ГИДРИДНИТРИДОВ

Исследования горения в многокомпонентных системах, например в  $Zr + Nb + N + H$ , представляют большой научный и практический интерес: во-первых, это горение системы с параллельно протекающими химическими реакциями, которыми можно управлять, зная закономерности горения; во-вторых, это синтетическая задача, приводящая к получению сложных тройных и четверных соединений. В работе [1] изучено горение системы  $Zr + C + N$ , где показано, что в зависимости от состава исходной шихты и параметров процесса может быть реализовано множество путей протекания химических реакций с образованием тех или иных продуктов. В [2] при изучении горения циркония в смеси  $N + H$

© 1990 Агаджаниян Н. Н., Долуханян С. К.