

висимость  $u$ ,  $T_m$  от  $d$ ,  $n$ ,  $p$  и др.). Причина этого состоит в общности законов, лежащих в основе описываемых процессов. Тем не менее макропараметры органического синтеза, такие как  $T_m$ ,  $u$ ,  $N$ , теплота реакции, в целом имеют существенно более низкие значения, что обусловлено спецификой органических веществ и реакций. Это является предпосылкой возможного экспериментального упрощения и визуализации проводимых исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Физическая химия. Современные проблемы.— М.: Химия, 1983.
2. Климчук Е. Г., Аветисян Г. М., Мержанов А. Г. Докл. АН СССР, 1990, 311, 5.
3. Климчук Е. Г., Аветисян Г. М., Мержанов А. Г. ЖПХ, 1990, 6, 1452.
4. Водородная связь.— М.: Наука, 1981.
5. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. ФВГ, 1974, 10, 2, 201.
6. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П. и др. ФГВ, 1984, 20, 6, 90.
7. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
8. Околович Е. В., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. и др. ФГВ, 1977, 13, 3, 326.

г. Ереван

Поступила в редакцию 24/X 1989,  
после доработки — 1/III 1990

УДК 546.883 + 546.262.3 — 31

С. Г. ВАДЧЕНКО, С. Н. БУРАВОВА, М. В. ЕЛИСЕЕВ, Ю. М. ГРИГОРЬЕВ

#### ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТАНТАЛА С МОНООКСИДОМ УГЛЕРОДА

В химической технологии и металлургии получение целевых продуктов часто основывается на проведении реакций в смесях порошков металлов или оксидов с твердыми реагентами (C, B, Si). Протекание таких реакций связано с пространственным переносом реагентов или наличием контакта между ними. Соответственно высказываются альтернативные соображения — одни исследователи отдают предпочтение твердофазному (контактному) механизму взаимодействия, другие считают возможным протекание процесса лишь при участии газовых или жидких фаз [1].

Настоящая работа направлена на исследование реакции взаимодействия тантала с монооксидом углерода в условиях, близких к условиям получения карбидов методом СВС [2]. Постановка работы вызвана тем, что при СВС наряду с протеканием реакций образования карбидов образуются, в частности, оксиды углерода вследствие окисления сажи или графита адсорбированным и примесным кислородом [3, 4]. Не исключено, что монооксид углерода может быть одной из тех составляющих газовой фазы, через которую переносится углерод, однако данных о кинетике высокотемпературного взаимодействия Ta с CO нет, а известные работы [5, 6] выполнены при относительно низких температурах (<2000 К) и направлены на исследование фазового и химического состава образующихся оксикарбидов.

В работе исследована кинетика роста слоев продуктов взаимодействия при давлениях CO от  $4 \cdot 10^3$  до  $10^5$  Па и температурах танталовых проволок до 3100 К. Эксперименты проводили электротермографическим методом [7], позволяющим с помощью систем стабилизации температуры быстро нагревать образцы до температуры эксперимента, поддерживать изотермические условия в ходе реакции и обеспечивать высокие скорости закалки продуктов. Использовали танталовые нити из металла чистоты 99,9 % диаметром 100 мкм, длиной 80 мм. Монооксид углерода

© 1990 Вадченко С. Г., Буравова С. Н., Елисеев М. В., Григорьев Ю. М.

(99,85 %) содержал в качестве основной примеси азот (<0,15 %) и следы  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ . Кинетику взаимодействия в системе Ta — CO изучали методом периодических измерений массы и диаметра образца, а также толщин слоев продуктов реакции на шлифах и сколах нитей. Массу образцов измеряли на аналитических весах с точностью  $\pm 0,01$  мг, диаметр образцов и толщины слоев продуктов — на микроскопе МБИ-15 с точностью  $\pm 1$  мкм.

Основное внимание в работе уделено исследованию взаимодействия Ta с CO при  $T > 2200$  К, близких к температурам горения в системе Ta — C. Однако в связи с тем, что максимум скорости реакции диспропорционирования



(которая может участвовать в процессе переноса углерода) имеет место при  $T \approx 1000$  К, для оценки скорости этой реакции на тантале проведен ряд экспериментов при низких температурах.

**Низкотемпературное взаимодействие** в системе Ta — CO (1000—1200 К) исследовалось при  $p_{\text{CO}} = 1,3 \cdot 10^3 \div 10^5$  Па и временах до 40 мин. В результате реакции на поверхности танталовой нити осаждался рыхлый слой сажи плотностью  $\sim 0,7$  г/см<sup>3</sup>. Углерод на поверхности тантала осаждается после некоторого индукционного периода, в течение которого масса и диаметр образца не изменяются. Длительность индукционного периода зависит от предварительной термообработки образца. Для исходных образцов, имеющих структуру протяжки (вытянутые вдоль оси волочения тонкие зерна диаметром  $\sim 1$  мкм), она составляет 1—2 мин, для предварительно отожженных в аргоне нитей ( $T = 2000$  К,  $t = 1,5$  с), имеющих структуру «бамбука», длительность индукционного периода — до 5 мин. Скорость осаждения С на начальных этапах реакции близка к линейной и имеет максимум вблизи  $T = 1100$  К, составляющий  $4 \cdot 10^{-6}$  г/(см<sup>2</sup> · с) при  $p_{\text{CO}} = 10^5$  Па. При  $T > 1200$  К углерод не осаждается. Образование пленок продуктов (оксидов и оксикарбидов тантала) заметной толщины в низкотемпературной области не наблюдалось.

**Высокотемпературное взаимодействие** ( $T > 2200$  К) приводит к образованию слоев продуктов на поверхности нитей из Ta. Количество слоев, их толщина и состав зависят от температуры образца и давления газа. При  $p_{\text{CO}} < 4 \cdot 10^3$  Па в исследованном интервале времен пленок не обнаружено. В диапазоне более высоких давлений растут однослойные и двуслойные пленки. Так, при  $p_{\text{CO}} = 10^5$  Па и  $T < 2500$  К образуются однослойные пленки, при более высоких температурах — двуслойные. Возникновение двуслойных пленок происходит по эстафетному механизму, т. е. вторая пленка получается после того, как первая достигнет определенной толщины. Время появления второй пленки зависит от  $T$  и  $p$ .

Согласно рентгенофазовому анализу, параметры однослойных пленок соответствуют  $\text{Ta}_2\text{C}$ , а для двуслойных характерно присутствие фаз  $\text{TaC}$  и  $\text{Ta}_2\text{C}$ . По данным химического анализа этих образцов массовое содержание кислорода в пленках меняется от 0,35 % при 2300 К до 0,05 % при 3100 К. В связи с наличием кислорода в образцах точная идентификация образующихся фаз в этих случаях затруднена из-за близости периодов решетки карбида  $\text{Ta}_2\text{C}$  и оксикарбида  $\text{Ta}_2\text{C}_x\text{O}_y$ , а также  $\text{TaC}$  и  $\text{TaC}_x\text{O}_y$  [6].

Кинетические кривые роста слоев продукта приведены на рис. 1. Эти зависимости могут быть аппроксимированы степенным законом

$$\delta_{\text{пр}}^n = Kt, \quad (2)$$

где

$$\delta_{\text{пр}} = \left[ (R - \delta)^2 \ln \left( \frac{R - \delta}{R} \right) + \frac{R^2}{2} - \frac{(R - \delta)^2}{2} \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Выражение для приведенной толщины пленки  $\delta_{\text{пр}}$  [8] получено из приравнивания квазистационарного диффузионного потока через цилиндри-

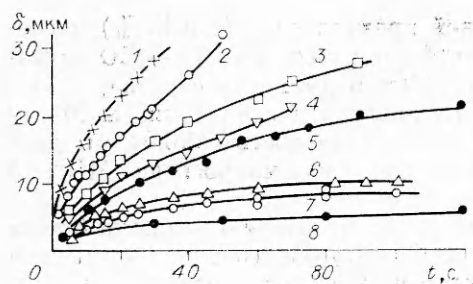


Рис. 1. Зависимость толщины пленки от времени для различных температур отжига при  $p_{\text{CO}} = 10^5$  Па ( $T$ , К: 1 — 3030, 2 — 2950, 3 — 2870, 4 — 2670, 5 — 2470, 6 — 2370, 7 — 2270, 8 — 2220).

| $p_{\text{CO}} \cdot 10^{-3}$ , Па | $K_{\text{п}}$ , мкм <sup>2</sup> /с | $K_0 \cdot 10^2$ , мкм <sup>2</sup> /(с · Па <sup>1/2</sup> ) |
|------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 101,0                              | 7,1 (8,5)                            | 2,2 (2,7)   |
| 80,1                               | 6,4 (7,2)                            | 2,3 (2,5)   |
| 64,6                               | 6,4 (7,1)                            | 2,5 (2,8)   |
| 32,3                               | 4,5 (5,5)                            | 2,5 (3,1)   |
| 16,2                               | 3,3 (4,1)                            | 2,6 (3,2)   |
| 8,1                                | 2,1 (2,5)                            | 2,3 (2,8)   |

Примечание. Цифры без скобок величины для  $T = 2950$  К, в скобках для  $T = 3030$  К.

ческую и плоскую поверхности. Значение  $\delta_{\text{пр}}$  соответствует толщине пленки, которая за то же время выросла бы на пластине, и совпадает с истинной толщиной пленки на цилиндре при малых ее относительных толщинах ( $\delta/R \rightarrow 0$ ).

Зависимость показателя степени  $n$  от  $p_{\text{CO}}$  показана на рис. 2. Характерно понижение значения  $n$  в области низких  $p$ , что может свидетельствовать о лимитировании процесса доставкой СО на поверхность образца. Это соответствует выводам работы [9], где исследовалось влияние давления газообразного реагента на кинетику роста продукта. Из приведенной зависимости видно, что при  $T > 2300$  К и  $p > 8,1 \cdot 10^3$  Па кинетические кривые могут быть достаточно хорошо описаны параболическим законом

$$\delta_{\text{пр}}^2 = 2K_{\text{п}}t. \quad (4)$$

В таблице приведены значения константы  $K_{\text{п}}$  для различных давлений, удовлетворяющей уравнению

$$K_{\text{п}} = K_0 p_{\text{CO}}^{1/2}. \quad (5)$$

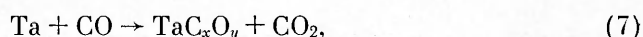
Значения  $K_0$ , рассчитанные по (5), также приведены в таблице. Наблюдаемая зависимость  $K_{\text{п}}(p_{\text{CO}})$  свидетельствует о преимущественной дефектности подрешетки металла, что подтверждает данные [10].

Температурная зависимость константы  $K_0$  показана на рис. 3 и описывается уравнением

$$K_0 = 99,4 \exp(-49500/RT), \text{ мкм}^2/(\text{с} \cdot \text{Па}^2). \quad (6)$$

Выражение (6) описывает константу скорости роста суммарной пленки, однослойной (из  $\text{Ta}_2\text{C}_x\text{C}_y$ ) при низких температурах и давлениях и двухслойной (из  $\text{Ta}_2\text{C}_x\text{O}_y$  и  $\text{TaC}_x\text{O}_y$ ) — при высоких. Начальные стадии роста наружного слоя из  $\text{TaC}_x\text{O}_y$  при  $T > 2500$  К также подчиняются параболическому закону, но температурная зависимость константы скорости имеет максимум при  $T \approx 3000$  К.

Полученные кинетические данные и результаты анализа продуктов показывают сложность механизма реагирования Та и СО. Реакция, описываемая брутто-уравнением



включает в себя ряд стадий: диссоциация или диспропорционирование СО, диффузия С и О в металле и оксикаридах, десорбция  $\text{CO}_2$ , каждая из которых может оказывать влияние на скорость процесса. Особый интерес вызывает стадия диссоциации или диспропорционирования СО. Это связано с тем, что молекула СО имеет максимальную энергию связи для двухатомных газов и стабильна при высоких температурах. Вместе с тем эксперименты показывают, что скорость роста слоев оксикаридов достаточно велика, а ее зависимость от времени, близкая к

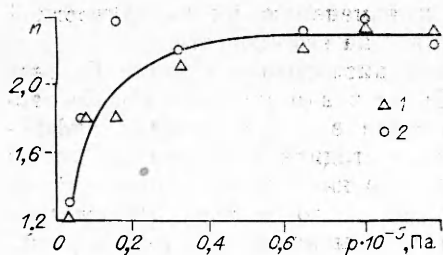


Рис. 2. Зависимость показателя степени  $n$  от давления при  $T = 2950$  (1) и  $3030$  К (2).

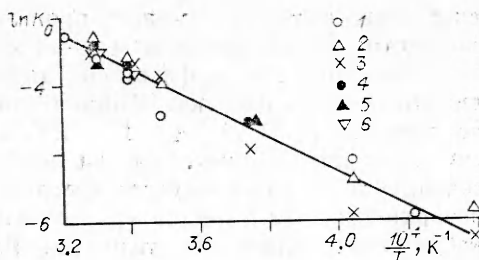


Рис. 3. Температурная зависимость параболической константы скорости роста пленки  $K_0$  ( $p_{CO}$ , Па: 1 —  $10^{-5}$ , 2 —  $8 \cdot 10^4$ , 3 —  $6,5 \cdot 10^4$ , 4 —  $3,2 \cdot 10^4$ , 5 —  $1,6 \cdot 10^4$ , 6 —  $8,1 \cdot 10^3$ ).

параболической в широком интервале температур и давлений, свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия элементов в твердой фазе. О значении этой стадии говорит и тот факт, что полученные экспериментальные данные находятся в противоречии с термодинамическими расчетами системы  $Ta-C-O$ , проведенными в [11].

Согласно расчетам, фаза  $TaC$  не должна существовать при  $T > 2200$  К, а в экспериментах она наблюдается при  $T > 2500$  К. В то же время расчеты, проведенные для состава  $Ta-xC-O$  ( $x > 1$ ), т. е. при наличии избыточного по сравнению с содержанием в  $CO$  углерода, дают расширение области существования  $TaC$  до  $T \geq 3000$  К. Причина расхождения экспериментальных данных и термодинамических расчетов системы  $Ta-C-O$ , очевидно, кроется в неравновесности условий экспериментов. В частности, в [12] предположено, что в условиях модели «горячая нить в холодном газе» выделение  $C$  идет в пограничном слое в области температур, где скорость реакции диспропорционирования максимальна. Необходимое условие карбидизации в таком случае — различие между характерными временами диффузии окиси  $CO$  в газе и реакции



Это предположение имеет ряд возражений, наиболее существенное из которых — гетерогенность реакции диспропорционирования. Более вероятной в этой модели может быть диффузия из пограничного слоя на поверхность тантала активированных молекул  $CO$ . Их дальнейшее поведение зависит от характера энергообмена с поверхностью. Если молекула не успевает обменяться энергией с поверхностью, происходит ее испарение, в противоположном случае — разрушение. В качестве примеров влияния разности температур поверхности и газа на протекание процесса могут служить реакции разложения углеводородов на нагретой нити и взаимодействия углерода с диоксидом углерода [13, 14]. Не исключено, что при высоких температурах на поверхности происходит непосредственная диссоциация молекул  $CO$ . Возможность протекания этого процесса под действием поля кристаллической решетки рассмотрена в [15].

Таким образом, имеется ряд механизмов, согласно которым может происходить диспропорционирование или диссоциация  $CO$  при высоких температурах, но вопрос о конкретном механизме взаимодействия тантала с  $CO$  остается открытым.

Другим существенным моментом реагирования  $Ta$  с  $CO$  является то, что при любом варианте разложения  $CO$  на поверхности металла присутствует  $O_2$  или  $CO_2$  (который может разлагаться по реакции  $2CO_2 \rightarrow 2CO + O_2$  [16]). Наличие на поверхности атомов углерода и кислорода, способных реагировать между собой и диффундировать с разной

скоростью в металл, может привести к изменению их поверхностной концентрации в ходе процесса, что повлияет на его скорость.

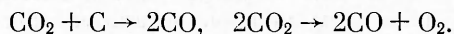
Известно, что коэффициент диффузии кислорода в тантале  $D_1$  значительно превышает коэффициент диффузии в нем углерода  $D_2$ . Согласно данным [17],  $D_1/D_2 \approx 15 \div 100$ . Различие в коэффициентах диффузии приводит к тому, что на начальных стадиях процесса по всему сечению металла образуется твердый раствор кислорода в тантале, а на поверхности или в приповерхностных слоях в это время будет иметься избыточное количество углерода. Расчет времени насыщения образца углеродом до 95 %-ной концентрации от максимального содержания в твердом растворе, проведенный по формуле [18]

$$\tau = 0,6R^2/D_2, \quad (9)$$

показывает, что оно составляет (для различных значений  $D_2$ ) от 11—15 с при 2200 К до 0,9—1,2 с при 3100 К. Насыщение образца кислородом будет происходить соответственно на 1—2 порядка быстрее. Отсюда следует, что только на начальных стадиях процесса (до образования слоев продуктов заметной толщины) на поверхности образца возможно существенное изменение концентраций С и О. После образования твердого раствора по всему сечению образца наступает стадия взаимодействия при установившемся соотношении концентраций. Слои продукта растут по насыщенному твердому раствору углерода и кислорода в металле, что и обуславливает применимость формул (2)—(5) для его описания.

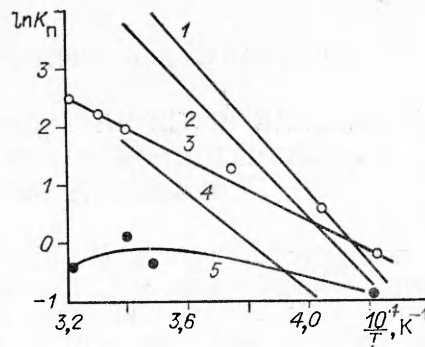
В заключение рассмотрим возможную роль СО в процессах СВС с учетом полученной кинетической информации. Влияние СО на синтез карбидов тантала не исследовано, однако имеются подробные данные о синтезе карбидов титана при участии СО [19]. В [19] отмечается отсутствие зависимости скорости горения образцов Ti—C от концентрации СО в смесях с аргоном, но ее увеличение при возрастании  $p_{\text{CO}}$  в экспериментах без разбавления аргоном. Наблюдается также рост количества свободного углерода в образце и кислорода в карбиде титана. Эти эксперименты показывают, что СО может оказывать влияние как на скорость горения, так и на состав конечного продукта при синтезе карбидов.

При образовании СО из адсорбированного и примесного кислорода в зоне прогрева его дальнейшее участие в процессе горения будет определяться фильтрационными свойствами образца и скоростью горения. При фильтрации СО в область низких температур (что приводит к очистке образцов от примесного кислорода [20, 21]) возможна только реакция диспропорционирования с выделением сажистого углерода (4). Но, согласно полученным данным, скорость этой реакции на тантале мала и имеет значительный индукционный период, поэтому ее роль не может быть существенной. Противоположный случай — взаимодействие металла с СО при его фильтрации в набегающую высокотемпературную область фронта. Здесь возможно протекание реакции (7), а образующийся диоксид может реагировать затем с образованием вторичного СО по реакциям



Высокотемпературное взаимодействие СО с металлом, согласно полученным данным, идет с высокой скоростью. Возрастание скорости горения, количества свободного углерода и концентрации кислорода в карбиде [19] при увеличении давления СО может быть обусловлено тем, что скорость карбидизации из СО сравнима со скоростью карбидизации из С. Действительно, сопоставление констант скоростей образования слоев при взаимодействии Та с СО с константами скоростей роста пленок ТаС и Та<sub>2</sub>С при взаимодействии Та с С [22] показывает (рис. 4), что в области  $T = 2400 \div 2600$  К они примерно одинаковы, а при более высоких температурах скорость карбидизации из сажи значительно вы-

Рис. 4. Температурная зависимость параболической константы  $K_p$  скорости роста наружного слоя (5) и суммарной пленки (3) при  $p_{CO} = 10^5$  Па (1 — TaC + Ta<sub>2</sub>C, 2 — Ta<sub>2</sub>C, 4 — слой TaC по данным [22]).



ше. Различие в скоростях роста слоев может быть обусловлено влиянием кислорода на диффузионную подвижность углерода, как это отмечается в [23], где показано, что скорость диффузии углерода в оксикарибид ниобия выше, чем совместной диффузии углерода и кислорода. Таким образом, в определенных условиях монооксид углерода может отрицательно влиять на скорость и полноту протекания взаимодействия Ta с C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ.— М.: Стройиздат, 1965.
2. Мержанов А. Г. // Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Я. М. Колотыркина.— М.: Химия, 1983.
3. Шкиро В. М., Нерсесян Г. А., Боровинская И. П. ФГВ, 1978, 14, 4, 58.
4. Шкиро В. М., Нерсесян Г. А. и др. Порошковая металлургия, 1979, 4, 14.
5. Дубровская Л. Б., Алямовский С. И. и др. ЖНХ, 1968, 13, 9, 2331.
6. Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарибиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп.— М.: Наука, 1981.
7. Григорьев Ю. М. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1976.
8. Кремер Г. С., Эфрос Л. Д., Воронкова Е. А. ЖТФ, 1952, 22, 5, 858.
9. Григорьев Ю. М., Лебедева М. И. и др. Хим. физика, 1988, 7, 10, 1376.
10. Соединения переменного состава/Под ред. Б. Ф. Ормонта.— Л.: Химия, 1969.
11. Буравова С. Н., Вадченко С. Г. и др. Деп. в ВИНТИ 10.09.85, № 6779-1385.
12. Вадченко С. Г., Григорьев Ю. М. // Высокотемпературные физико-химические процессы на границе раздела твердое тело — газ.— М.: Наука, 1984.
13. Елютин В. П., Павлов Ю. А. и др. Взаимодействие оксидов металлов с углеродом.— М.: Металлургия, 1976.
14. Реакции углерода с газами.— М.: ИЛ, 1963.
15. Любимов В. Д., Алямовский С. И., Швейкин Г. П. ЖНХ, 1981, 26, 9, 2314.
16. Кристал М. А., Волков А. И. Многокомпонентная диффузия в металлах.— М.: Металлургия, 1985.
17. Гебхардт Е., Фромм Е. Газы и углерод в металлах.— М.: Металлургия, 1980.
18. Лыков А. В. Теория теплопроводности.— М.: Высш. шк., 1967.
19. Шкиро В. М., Прокудина В. К., Боровинская И. П. Порошковая металлургия, 1981, 12, 49.
20. Маслов В. М., Мамян С. С., Воюев С. И. ФГВ, 1983, 19, 5, 111.
21. Шкиро В. М., Доронин В. Н., Боровинская И. П. ФГВ, 1980, 16, 4, 13.
22. Brizes W. F. J. Nucl. Mat., 1968, 26, 227.
23. Швейкин Г. П., Переляев В. А. Изв. АН СССР. Металлы, 1965, 3, 164.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 7/VIII 1989,  
после доработки — 6/II 1990