

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, Черногоровка, 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.

установлена возможность конкуренции двух реагирующих газов в зависимости от параметров процесса.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей горения системы $Zr + Nb + N + H$ и синтез сложных гидридонитридов. Эксперименты проводили по известной методике [3], широко варьируя соотношения металлов $xZr + (1 - x)Nb$, где $0,1 \leq x \leq 0,9$ (ат. доли). Исходные образцы указанных составов сначала сжигали в атмосфере азота ($p_{N_2} = 5 \div 80$ атм), а потом эти же образцы — в атмосфере водорода ($p_{H_2} = 10, 20$ атм). Относительная плотность образцов $\Delta = 0,65 \div 0,75$. Использовали порошок Zr — ПЦРК-1, содержание основного вещества 99,80 % (по массе), дисперсность < 50 мкм; Nb электронной техники, содержание основного вещества — 99,90 %, дисперсность < 100 мкм; H_2 — электролизной чистоты, N_2 — газообразный чистый.

В табл. 1 представлены данные химического и фазового состава продуктов горения смеси порошков циркония и ниобия в азоте. Анализируя табличные данные, можно отметить, что для составов $0,9Zr + 0,1Nb$ с ростом p содержание связанного азота понижается, соответственно изменяется соотношение образующихся фаз. В отличие от горения циркония в азоте [4], где с ростом давления ($p_{N_2} = 60 \div 70$ атм) фаза ZrN (ГЦК) исчезает и продуктом горения является твердый раствор азота в цирконии, в нашем случае присутствие даже небольшого количества ниобия (0,1 ат. долей) значительно меняет картину, нарушая традиционную зависимость фазового состава от p_{N_2} . С понижением давления газа фаза твердого раствора азота в цирконии растет, а фаза ZrN (ГЦК), наоборот, уменьшается, хотя содержание связанного азота возрастает, что довольно anomalно для подобных систем.

Для состава $0,7Zr + 0,3Nb$ конечный продукт горения в основном — ZrN . При высоких p наряду с ZrN получают твердые растворы азота в ниобии, а при понижении p наряду с указанными выше фазами образуются также твердые растворы азота в цирконии и ГЦК нитрид ниобия. Содержание связанного N_2 увеличивается с понижением давления азота.

При горении шихты состава $0,6Zr + 0,4Nb$ в атмосфере азота основная фаза — ZrN . Наряду с ней отмечаются твердые растворы азота в цирконии и в ниобии, а также ГЦК NbN . С понижением давления увеличивается содержание N_2 в конечных продуктах. Дальнейшее повышение содержания Nb приводит к изменению соотношения образующихся фаз, при этом уже нет твердого раствора азота в цирконии.

На рис. 1 представлены зависимости температур T_r и скоростей u_r горения от соотношения металлов Zr/Nb при $p_{N_2} = 80$ атм. Значение T_r с увеличением доли Nb вначале понижается, по-видимому, за счет разбавления, затем возрастает, что объясняется вкладом Nb в T_r , при этом U_r плавно понижается.

Содержание N_2 в конечных продуктах шихты $0,9Zr + 0,1Nb$ с ростом p_{N_2} (рис. 2) понижается аналогично горению Me в N_2 . При $p_{N_2} = 70 \div 80$ атм $T_r = 2000$ °С, что превышает температуру плавления циркония ($T_{пл} \approx 1800$ °С). Образовавшийся на поверхности слой расплавленного металла резко снижает пористость образца и затрудняет дальнейшую фильтрацию азота через боковую поверхность. Поэтому концентрация азота в конечном продукте с ростом давления уменьшается. При низких давлениях $T_r < T_{пл}$. Образец остается пористым и газопроницаемым, вследствие чего полученные материалы в процессе догорания насыщаются азотом.

При горении предварительно сожженных в азоте (см. табл. 1) образцов в водороде оказалось, что содержание связанного азота понижается и конечные продукты содержат значительное количество водорода (рис. 3). Судя по данным рентгенофазового анализа, исходные составы, содержащие фазу твердого раствора азота в цирконии, после взаимо-

Шихта	Синтез в азоте			Синтез в водороде при $p_{H_2}=10$ атм		
	p_{N_2} , атм	N_2 , %	Фаза	N_2 , %	H_2 , %	Фаза
0,9 Zr + 0,1 Nb	20	8,12	Zr * + ZrN	6,55	1,05	ГПУ + ZrN
	30	7,34	Zr * + ZrN	5,50	1,17	ГПУ + ZrN
	50	6,06	Zr * + ZrN	4,11	1,32	ГПУ + ZrN
	80	5,25	Zr * + ZrN	3,62	1,22	ГПУ + ZrN
0,7 Zr + 0,3 Nb	10	8,05	ZrN + Zr * + NbN + Nb *	6,24	0,45	ZrN + ГПУ + NbH
	20	7,42	ZrN + Zr * + NbN + Nb *	6,01	1,16	ГПУ + ZrN + NbH
	50	7,29	ZrN + Zr * + NbN + Nb *	5,22	1,01	ГПУ + ZrN
	70	6,25	ZrN + Nb * + Zr * + NbN	4,55	1,02	ZrN + NbN
	80	6,10	ZrN + Nb *	4,40	1,08	$Zr_{0,7}Nb_{0,3}N_{0,33}H_{1,06}$ (ГЦК)
0,6 Zr + 0,4 Nb	10	8,76	ZrN + NbN + Zr *	5,76	0,41	ZrN + NbN + Nb * + NbH
	20	7,64	ZrN + Zr * + NbN + Nb *	5,50	0,65	ZrN + NbN + Zr * + Nb *
	50	7,44	ZrN + Nb * + NbN + Zr *	5,05	1,28	ZrN + NbN + Zr *
	60	7,13	ZrN + Nb * + NbN + Zr *	4,96	1,26	ZrN + NbN + Zr *
	70	6,65	ZrN + Nb * + NbN + Zr *	4,68	1,02	$Zr_{0,6}Nb_{0,4}N_{0,35}H_{1,03}$ (ГЦК)
	80	6,62	ZrN + Nb * + NbN	4,38	1,08	$Zr_{0,6}Nb_{0,4}N_{0,33}H_{1,05}$ (ГЦК)
0,5 Zr + 0,5 Nb	50	6,80	ZrN + NbN + Nb *	4,52	0,76	ZrN + NbH
	80	6,72	ZrN + Nb * + NbN	4,40	0,99	$Zr_{0,5}Nb_{0,5}N_{0,34}H_{1,00}$ (ГЦК)
0,4 Zr + 0,6 Nb	50	7,38	ZrN + Nb * + NbN	4,33	0,85	ZrN + NbH
	80	7,20	ZrN + Nb * + NbN	4,20	0,88	ZrN + NbH
0,3 Zr + 0,7 Nb	50	7,85	NbN + Nb * + ZrN	4,81	0,63	NbH + ZrN
	80	6,80	Nb * + ZrN + NbN	4,31	0,79	NbH + ZrN

* Твердый раствор азота в металле.

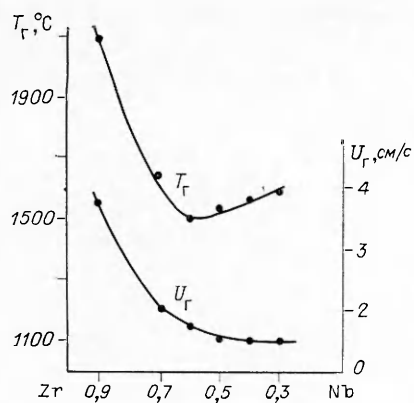


Рис. 1. Зависимости $T_g(\text{Zr/Nb})$ и $U_g(\text{Zr/Nb})$.

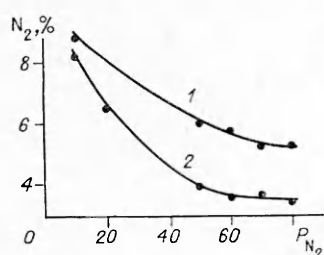


Рис. 2. Зависимость содержания азота от давления газа при горении в азоте (1) и при последующем горении этих же образцов в водороде (2) для шихты состава $0,9\text{Zr} + 0,1\text{Nb}$.

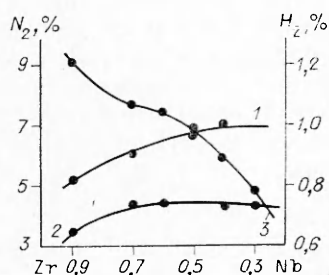


Рис. 3. Зависимость содержания N_2 от соотношений металлов Zr/Nb ($p_{\text{N}_2} = 80$ атм) при горении в азоте (1) и последующем горении в водороде (2). 3 — зависимость содержания водорода от соотношения Zr/Nb .

действия с H_2 образуют гидридонитридную фазу с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ), при этом доли фаз ZrN и твердого раствора азота в ниобии в конечных продуктах уменьшаются.

В образцах $0,7\text{Zr} + 0,3\text{Nb}$, $0,6\text{Zr} + 0,4\text{Nb}$ и $0,5\text{Zr} + 0,5\text{Nb}$, предварительно полученных при $p_{\text{N}_2} = 70 \div 80$ атм, после горения в атмосфере H_2 происходит полная гомогенизация, благодаря чему многофазный образец превращается в однофазный сложный гидридонитрид с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК). Надо отметить, что в работе [2] получены гидридонитриды с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ). Гидридонитрид ГЦК-фазы, содержащий значительное количество водорода, не обнаружен. Введение Nb в шихту привело к образованию сложного гидридонитрида с ГЦК-решеткой, довольно богатого водородом. На рис. 4 представлены штрих-диаграммы образцов до и после горения в атмосфере водорода.

Параметр a ГЦК сложного гидридонитрида по сравнению с параметром ZrN увеличивается, а с параметром NbN уменьшается. Параметры ГПУ сложного гидридонитрида по сравнению с исходным изоморфным

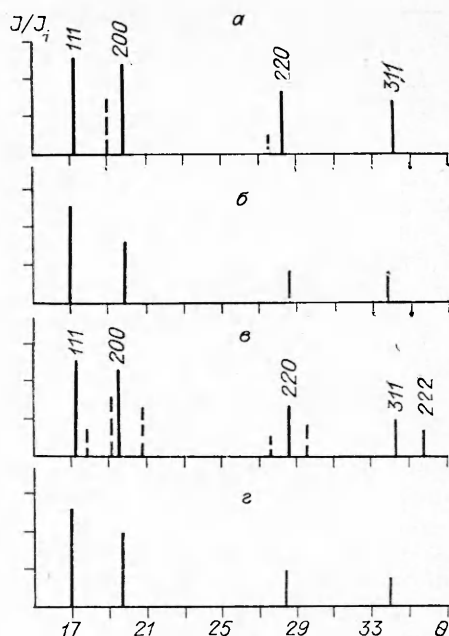


Рис. 4. Штрих-диаграммы сложных нитридов (а, в), полученных при $p_{\text{N}_2} = 80$ атм и гидридонитридов (б, г), полученных при их последующем горении в атмосфере водорода ($p_{\text{H}_2} = 10$ атм). Фазовый состав: а) $\text{ZrN} + \text{Nb}$ (тв. р.), б) $\text{Zr}_{0,7}\text{Nb}_{0,3}\text{N}_{0,33}\text{H}_{1,06}$, $a = 4,573 \text{ \AA}$, в) $\text{ZrN} + \text{Nb}$ (тв. р) + NbN , г) $\text{Zr}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{N}_{0,34}\text{H}_{1,00}$, $a = 4,561 \text{ \AA}$.

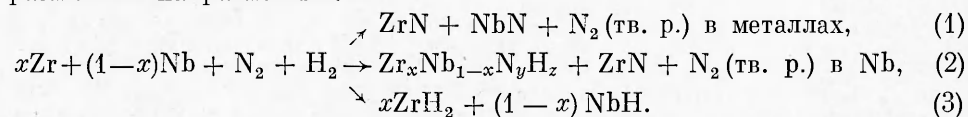
Таблица 2

Шихта	P_{N_2}/P_{H_2} , атм	N_2 , %	H_2 , %	Фаза
0,9 Zr + 0,1 Nb	20/10	3,22	0,2	Zr * + ZrN
0,9 Zr + 0,1 Nb	30/10	3,01	1,22	ГПУ + ZrN
0,7 Zr + 0,3 Nb	20/10	4,46	0,3	Zr * + ZrN + NbN
0,7 Zr + 0,3 Nb	30/10	4,20	1,18	ГПУ + ZrN + Nb *
0,6 Zr + 0,4 Nb	30/10	2,39	1,38	ГПУ + ZrN + Nb *
0,5 Zr + 0,5 Nb	30/10	3,4	1,02	ГПУ + ZrN
0,4 Zr + 0,6 Nb	30/10	5,22	0,40	ZrN + NbN + Nb *
0,3 Zr + 0,7 Nb	30/10	6,48	0,41	ZrN + NbN + Nb *

* Твердый раствор.

образцом также изменяются — величина C растет, а a уменьшается аналогично гидридонитриду циркония.

В заключение приведем результаты серии экспериментов по горению всех составов, приведенные в табл. 1, сразу в смеси двух реагирующих газов (азот — водород). В табл. 2 приведены некоторые из этих данных. Как и в [2], реакция горения в смеси двух реагирующих газов протекает в зависимости от соотношений парциальных давлений в трех различных направлениях:



Только в отличие от [2] здесь на ход реакции кроме парциальных давлений P_{N_2}/P_{H_2} , естественно, влияет также соотношение Zr/Nb. В реакции (2), в которой за образование ГПУ гидридонитридной фазы ответствен цирконий, с уменьшением количества циркония образование ГПУ-фазы становится все меньше и наконец исчезает при $x < 0,5$ ат. долей.

Надо отметить, что при проведении процесса горения в две технологические стадии введения ниобия в шихту приводит к стабилизации именно ГЦК гидридонитридной фазы, а при синтезе в смеси газов ($x \geq 0,5$ ат. долей) получают гидридонитриды с ГПУ-решеткой. Это важная характерная особенность этой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартиросян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. ФГВ, 1985, 21, 53.
2. Долуханян С. К., Алексанян А. Г., Налбандян А. Б. и др. // Там же, с. 73.
3. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
4. Боровинская И. П., Лорян В. Э. Докл. АН СССР, 1976, 231, 4, 911.

г. Ереван

Поступила в редакцию 5/IX 1989,
после доработки — 1/II 1990

УДК 620.186 : 539.42

А. В. ЖУКОВ

ДИССИПАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ВОЛНАХ НАПРЯЖЕНИЙ
НА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

В работе на основе численного моделирования удара пластины о жесткую стенку проведена оценка величины диссипации механической энергии в тепловую на полиморфных фазовых переходах $\alpha \leftrightarrow \epsilon$ в же-

© 1990 Жуков А. В.

124