

чески неактивированной. Указанные эффекты могут быть объяснены растворением графита в расплаве. Впервые получено численное значение мощности тепловыделения на жидкофазной стадии взаимодействия в смеси порошков титана и графита.

В экспериментах, проведенных на предварительно состаренных образцах, обнаружено, что скорость жидкофазной реакции уменьшается с увеличением глубины протекания предшествующей ей твердофазной реакции, продукт которой препятствует растворению графита.

Авторы благодарят В. М. Мальцева и В. А. Андреева за помощь в освоении методики оптической пирометрии, а также Ю. А. Гальченко и А. С. Рогачева за проведение электронно-микроскопического анализа.

Поступила в редакцию 27/IV 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
2. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 676.
3. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, М. Х. Зиятдинов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
4. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 10, 1, 4.
5. Э. П. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ЖФХ, 1966, 40, 2, 468.
6. В. В. Червяков. Тез. докл. III Всесоюз. школы-семинара по теории и практике СВС-процессов. Черноголовка, 1979.
7. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, А. С. Штейнберг и др. Бюл. изобр., 1977, 46.
8. В. Б. Улыбин, О. А. Кочетов, В. В. Шипилов и др.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В СМЕСИ ГАЗОВ АЗОТА И ВОДОРОДА

*С. К. Долуханян, А. Г. Александян, А. Б. Налбандян, А. Г. Мержанов*  
(Ереван, Черноголовка)

В последние годы большой интерес вызывают исследования, проводимые в области сложных гидридов. Изучение их обусловлено необходимостью получения водородсодержащих соединений с большей термической устойчивостью, чем бинарные гидриды [1].

Одним из перспективных методов получения подобных соединений является метод СВС [2]. Он позволяет вести синтез многокомпонентных соединений непосредственно из элементов в одну технологическую стадию [3—5], тогда как в других случаях необходимо предварительно изготовить бинарные составляющие, которые довольно трудоемки и не обеспечивают получения однофазных соединений.

Цель настоящей работы — исследование процесса горения циркония в смеси двух реагирующих газов — азота и водорода и синтез гидридо-нитридов циркония с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) в режиме горения. Система  $Zr-N-H$  изучена мало. Необходимо отметить, что только в работе [6] сообщается о получении однофазного гидридонитрида циркония с ГПУ-решеткой путем прокаливании смеси  $Zr + ZrN$  в среде водорода при  $T = 1000^\circ C$ .

В результате исследования горения металлов в азоте [7] и водороде [8] синтезированы нитриды и гидриды переходных металлов, установлены основные закономерности и механизм горения, определены оптимальные параметры синтеза однофазных соединений. Поскольку закономерности и механизм горения бинарных составляющих исследуемой системы существенно различны, то следовало ожидать, что при горении циркония в смеси двух реагирующих газов будут выявлены новые закономерности, присущие только этой трехкомпонентной системе.

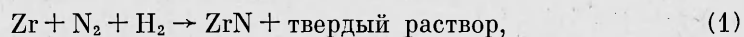
Горение циркония в смеси азота и водорода изучали в широком диапазоне давлений и соотношений парциальных давлений газов

Т а б л и ц а 1

$p_{H_2}$ , атм	$p_{N_2}$ , атм	Фазовый состав продуктов горения	H <sub>2</sub> , %	N <sub>2</sub> , %
5	5	ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + ZrN + ZrH <sub>2</sub> (сл.)	1,69	5,9
	10	ZrN + ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	0,61	6,51
	30	ТР азота в цирконии	0,21	4,98
10	5	ZrH <sub>2</sub>	1,8	2,09
	20	ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + ZrN (сл.)	0,51	6,9
	40	ZrN	0,49	5,3
20	10	ZrH <sub>2</sub> + ZrN	1,02	3,75
	30	ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + ZrN (сл.)	0,79	5,81
	60	ZrN	0,21	5,85
30	10	ZrH <sub>2</sub>	1,46	1,45
	30	ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	1,65	3,85
	50	ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub> + ZrN (сл.)	1,21	5,98
	70	ZrN + ТР	1,26	6,01
40	15	ZrH <sub>2</sub>	1,75	0,49
	30	ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	1,58	3,39
	40	ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	1,58	3,69
	60	ZrN + ZrN <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	0,54	6,12

П р и м е ч а н и е. Относительная плотность образцов  $\Delta = 0,68$ ; диаметр образцов 20 мм. Первой указана основная фаза. ТР — твердый раствор. В последних графах указано массовое содержание H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

$p_{H_2}/p_{N_2}$  в пределах  $p = p_{N_2} + p_{H_2} \leq 400$  атм. Исследования вели следующим образом: при  $p_{H_2} = \text{const}$  изменялось  $p_{N_2}$ . В табл. 1 представлены результаты этих экспериментов. Исходя из фазового состава полученных продуктов и условий синтеза, можно сказать, что при горении системы Zr—N—H, так же как и Ti—C—H [5], в зависимости от параметров процесса происходит смена режимов горения. Основным фактором, влияющим на весь ход процесса, является соотношение  $p_{H_2}/p_{N_2}$ . В зависимости от этого в системе протекают следующие реакции:



Реакция (1) осуществляется при  $p_{H_2}/p_{N_2} \leq 0,3$  и идет в сторону образования нитридов, так как распространение фронта горения связано с реакцией  $Zr + N_2 \rightarrow ZrN_x$ , в которой водород не принимает участия.

Вторая реакция идет при  $1 \leq p_{H_2}/p_{N_2} \leq 1,5$ , когда  $p_{N_2}$  не менее 20 атм. Ее продукты — гидридонитриды с ГПУ-решеткой. В этом случае распространение фронта горения связано с процессом  $Zr + N_2 + H_2 \rightarrow ZrN_xH_y$  [9].

Третья реакция ( $p_{H_2}/p_{N_2} \geq 2$ ) проходит в сторону образования бинарного гидрида циркония. В этом случае распространение фронта горения происходит при  $Zr + H_2 \rightarrow ZrH_2$ , причем азот не участвует в реакции. Вне указанных пределов имеется смешанная область, где могут

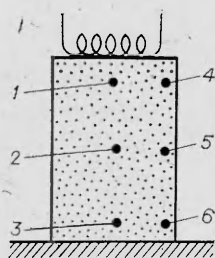
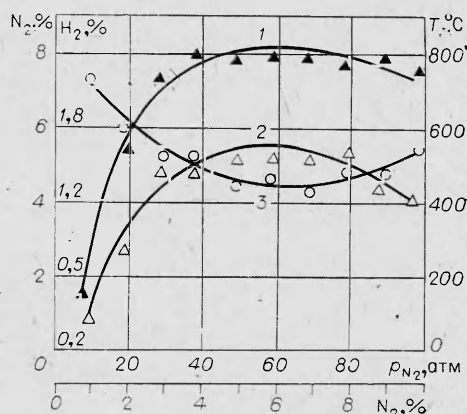


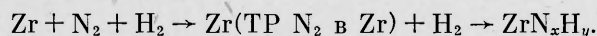
Рис. 1. Точки отбора проб закаленного образца.

Рис. 2. Зависимость содержания азота в цирконии от давления азота (3) и зависимость  $T_r$  (1) и содержания водорода (2) от концентрации азота в исходных образцах.



протекать все возможные в этой системе реакции, поэтому продукты горения многофазны.

Для выяснения стадий образования гидридонитридов циркония при горении циркония в смеси азота и водорода проведена закалка образцов путем сброса реагирующих газов из реакционного пространства после прохождения фронта горения. Закалка этой системы прошла настолько удачно, что позволила четко разделить две стадии горения. На рис. 1 указаны места, откуда брались пробы сгоревшего образца. Условия эксперимента при закалке следующие:  $p_{H_2} = 30$  атм,  $p_{N_2} = 20$  атм,  $\Delta = 0,68$ . В табл. 2 приведены фазовый и химический составы шести проб. Последняя проба взята с образца, синтезированного в тех же условиях эксперимента, но без сброса реагирующих газов, т. е. прошедшего обе стадии горения. Химический и фазовый анализы закаленных продуктов показали, что в первой стадии (аналогично системе металл — азот) образуется твердый раствор азота в металле с небольшой примесью нитридной фазы  $ZrN$ ; во второй происходит объемное догорание с образованием гидридонитрида. Однако если в системе металл — азот на стадии догорания происходит доазотирование, то в системе  $Zr - N - H$  догидрирование:



Исходя из результатов закалки, можно заключить, что образование гидридонитридов в режиме горения происходит следующим образом. Во фронте горения образуется лишь твердый раствор азота в металле и уже в процессе догорания водород, внедряясь в решетку твердого раствора с гексагональной плотноупакованной решеткой, как бы стабилизирует его, несколько «расширяя» параметр  $c$ . Таким образом, в разогретый волной горения образец внедряется водород, образуя новое тройное однофазное соединение (табл. 3).

Для проверки предложенного механизма таблетки циркония были сожжены в азоте при  $p_{N_2} = 10 \div 100$  атм ( $\Delta = 0,65$ ) с целью получения твердых растворов азота в металле с различным содержанием азота. По данным рентгенофазового анализа в продуктах горения во всем диапазоне давлений присутствует кубическая фаза нитрида циркония наряду с фазой твердого раствора азота в цирконии. Доля  $ZrN$  с повышением давления азота уменьшается. Ранее [10] установлено, что в режиме горения при  $p_{N_2} > 30$  атм можно получить твердые растворы азота в цирконии ( $ZrN_{0,22} \div ZrN_{0,4}$ ). Полученные продукты горения (твердые растворы азота в цирконии) дробили и снова поджигали в водороде при  $p_{H_2} = 10$  атм. Оказалось, что твердые растворы горят в водороде. Но, как и при горении интерметаллидов [11], процесс протекает в низко-

Таблица 2

Фазовый состав	N <sub>2</sub> , %	H <sub>2</sub> , %
TP + ZrN	3,11	0,12
	3,93	0,11
	3,69	0,10
	3,89	0,16
	3,81	0,21
6,17	0,21	
ZrN <sub>0,26</sub> H <sub>1,65</sub>	3,81	1,60

Таблица 3

Фаза	Параметры решетки, Å		Примечания
	a	c	
Цирконий	3,27	5,14	—
Твердый раствор	3,27	5,30	—
ZrN <sub>0,4</sub> H <sub>0,98</sub>	3,28	5,47	[6]
ZrN <sub>0,26</sub> H <sub>1,6</sub>	3,27	5,50	—

температурной области при 200—600°C в зависимости от состава образца по азоту (рис. 2).

В результате горения твердых растворов в водороде синтезированы гидридонитриды ZrN<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, что подтверждает описанный выше механизм. В некоторых других продуктах горения твердых растворов в водороде кроме фазы ZrN<sub>x</sub>H<sub>y</sub> присутствует также фаза ZrN в том же количестве, что и в исходном продукте. Однако с повышением  $p_{H_2}$  интенсивность дифракционных пиков фазы ZrN уменьшается и по данным химического анализа содержание азота в этих образцах соответственно понижается. Возможно, что кроме реакции TP + H<sub>2</sub> → ZrN<sub>x</sub>H<sub>y</sub> происходит взаимодействие ZrN<sub>x</sub> + H<sub>2</sub> → ZrH<sub>2</sub>. Причем с увеличением давления водорода доля нитридной фазы постепенно уменьшается, но до конца не исчезает.

В [7] отмечено, что при горении в чистом азоте процесс диффузии в газовой фазе отсутствует и газ подводится к фронту гидродинамически путем фильтрации по пористому образцу. Фильтрация происходит за счет разности давлений, возникшей в результате поглощения азота во фронте горения. Разбавление азота аргоном приводит к резкому торможению процесса, а при  $p_{H_2}/p_{N_2} = 0,25$  горение прекращается. Здесь наблюдается переход механизма горения из фильтрационного в диффузионный.

При горении циркония в смеси азота и водорода фактически тоже происходит диффузионное горение. Можно рассматривать эту систему таким образом: азот, разбавленный водородом. Однако в отличие от разбавления азота аргоном полное торможение процесса азотирования наступает при  $p_{H_2}/p_{N_2} \geq 2$ . Почему аргон так резко тормозит процесс, а водород нет, трудно объяснить лишь инертностью аргона. Ведь в начальной стадии водород ведет себя как инертный газ и не участвует в реакции. Даже при  $p_{H_2}/p_{N_2} \geq 2$ , хотя процесс азотирования тормозится, реакция горения не затухает. При этом реагентом, ведущим процесс, является не азот, а водород, разбавленный азотом.

Таблица 4

Параметры	Реакция		
	(1) нитридная	(2) гидридонитридная	гидридная (3)
$p_{H_2}/p_{N_2}$	10/30	30/20	25/10
$u_r$ , см/с	1,25	0,89	0,30
$T_r$ , °C	1780	1520	1200
Фазовый состав	ГЦК	ГПУ	ГПУ
Параметр решетки, Å	ГПУ	Тетрагональная	Тетрагональная
	$a=4,36$	$a=3,27$	$a=3,527$
		$c=5,30$	$c=4,474$
Массовое содержание, %	H <sub>2</sub>	—	1,6
	N <sub>2</sub>	10,6	3,81

Таким образом, при горении системы  $Zr - N - H$  установлено, что во всем диапазоне соотношений давлений процесс горения не прекращается и при достижении определенных величин происходит смена режимов горения. В табл. 4 приведены характеристики процессов горения в системе  $Zr - N - H$ .

Поступила в редакцию 18/III 1983,  
после доработки — 1/XI 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Антонова, А. П. Брынза, Г. П. Вакарь. Порошковая металлургия, 1973, 3.
2. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Бюл. изобр., 1971, 10.
3. А. Б. Авакян, А. Р. Баграмян, И. П. Боровинская. — В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1978.
4. А. Г. Акопян, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3.
5. Н. А. Мартиросян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1981, 17, 4.
6. Р. А. Андриевский. Кристаллография, 1967, 12, 6.
7. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов. Отчет ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1971.
8. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, А. Б. Налбандян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3.
9. С. К. Долуханян, Г. Б. Сейранян, А. Б. Налбандян. Бюл. изобр., 1983, 31.
10. И. П. Боровинская, В. Э. Лорян. Порошковая металлургия, 1978, 11.
11. С. К. Долуханян, А. Г. Акопян, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1981, 17, 5.

### ВЛИЯНИЕ ДИНАМИКИ ЗАКРЫТИЯ ПОР НА ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ УПЛОТНЕНИЕ ПОРОШКОВОГО МАТЕРИАЛА

С. А. Баланкин, Л. П. Горбачев, Е. Г. Григорьев, В. Б. Добровольский  
(Москва)

Расширяющееся практическое использование высокоэффективных импульсных методов прессования изделий из порошков металлов и сплавов обуславливает необходимость более детального исследования процесса высокоскоростного уплотнения порошковой среды.

Изучение ударного сжатия порошковых материалов [1—3] выявило существенное влияние на процесс уплотнения ряда факторов: количества содержащегося в порах воздуха, вязкопластических свойств вещества порошка, размера и формы частиц, порошкового материала, скорости приложения прессующей нагрузки. Влияние на прессование некоторых из перечисленных факторов уже исследовано в экспериментальных и теоретических работах [1—4]. Представляет интерес выявить влияние совместного воздействия указанных факторов на высокоскоростное уплотнение порошковой среды.

В настоящей работе рассматривается деформирование сферического (цилиндрического) слоя вязкопластического материала с внешним радиусом  $b(t)$  под действием давления  $p_0$ , равномерно распределенного по внешней поверхности. В центре слоя материала находится пора радиусом  $a(t)$ , в которой содержится газ с начальным давлением  $p$  и показателем адиабаты  $\gamma$ . Начальную пористость порошковой среды будем характеризовать отношением удельного объема порошковой среды к удельному объему сплошного вещества  $\alpha_0 = \frac{b_0^{k+1} - a_0^{k+1}}{b_0^{k+1}}$ , где  $a_0$  — начальное значение радиуса поры;  $b_0$  — начальный внешний радиус слоя;  $k = 1, 2$  — для цилиндрической и сферической геометрии слоя соответственно. Уравнение, описывающее деформирование слоя вещества, в переменных