

**К. И. Семенов, Л. А. Лялин, В. В. Калинин, Н. Х. Копыт**

*Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова.*

### **Кинетика азотирования сферической высокотемпературной движущейся частицы титана**

Экспериментально установлено, что на поверхности нагретой титановой сферической частицы образуется слой нитрида титана. Нитрид титана, образующийся в результате взаимодействия азота с парами титана, обнаружен также вокруг высокотемпературной частицы. Полученные в настоящей работе экспериментальные и расчётные результаты имеют существенное расхождение. Причиной этого может быть неравновесность процесса азотирования, а также ошибки экспериментального определения температуры частицы.

Нитриды характеризуются высокой удельной электропроводностью, имеют высокую температуру плавления и твёрдость. Благодаря таким свойствам нитриды очень широко применяются в технике. Более широкое применение нитридов сдерживается трудностью их получения. В этом аспекте представлялось важным исследовать возможность получения нитридных фаз нетрадиционным способом, используя сферические высокотемпературные металлические частицы (далее — ВМЧ).

Исследуемые ВМЧ титана получались в дуговом импульсном генераторе [1], [2], который позволял получать капли металла — ВМЧ с начальной температурой вплоть до температуры его кипения. При затвердевании капли сохраняют сферическую форму. Высокая температура ВМЧ способствует активной сублимации с её поверхности. Пары металла, конденсируясь, образуют кластеры и наночастицы, которые реагируют с присутствующим газом. Таким образом, используя данную методику, можно изучать образование нитридов не только на сравнительно больших частицах, радиусом около 100 мкм, но и в конденсированной дисперсной фазе титана. Эксперимент показал, что при движении высокотемпературных титановых частиц в газообразном азоте, как на частице, так и в образующейся вокруг неё конденсированной фазе, состоящей из наночастиц, образуются фазы нитридов.

Установка, на которой исследовалось взаимодействие частиц титана с азотом, показана на рис. 1. Импульс тока с блока питания 5 поступал на устройство генерации 3, размещённое в крышке 4. В результате импульсного дугового разряда, происходило образование высокотемпературной частицы титана 1. Крышка, 4, закрывала сверху стеклянный цилиндр 2, в котором происходило движение частицы 1. Снизу цилиндр также закрывался.

крышкой 10, через которую в объём цилиндра 2 при помощи трубки 7 из баллона 8 подавался азот. Для регулировки генератора служил микроскоп 6. Подъёмный столик 11 позволял при помощи ручки 9, пропущенной через крышку 10, улавливать частицу 1 и после окончания опытов извлекать её из цилиндра. Температура частицы измерялась электронным пирометром частичного излучения 12, сигнал которого фиксировался на запоминающем осциллографе 13. Толщина покрытия определялась для трёх значений температуры ВМЧ  $T$ , соответствующим трём значениям времени  $t$ . Использованный для определения температуры ВМЧ пирометр был основан на схеме, изображенной на рис. 2. Сигнал с фотодиода  $\Phi 1$ , принимающего излучение от частицы, поступает на усилители  $У1$  и  $У2$ , с далее подается на запоминающий осциллограф 30. Для минимизации температурного дрейфа показаний пирометра из-за нестабильности температурной характеристики фотодиода  $\Phi 1$  применялся второй, идентичный первому, фотодиод  $\Phi 2$ , включённый через аналогичный первому  $У1$  усилитель  $У2$  к дифференциальному усилителю  $У3$ , сигнал с которого был уже свободен от синхронного температурного дрейфа обоих фотодиодов.

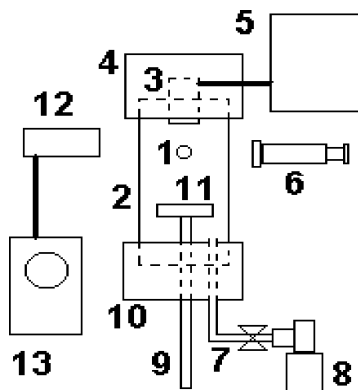


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

Для учёта изменения чувствительности пирометра от угла падения света, пирометр был откалиброван по углам, т.е. была снята зависимость сигнала с пирометра при его засветке постоянным потоком под различными углами падения, что учитывалось при расчете температуры.

Схему измерения можно представить следующим образом. Пусть объект представляет собой либо круг, расположенный на оси датчика нормально к ней, либо шар радиусом  $R$  (в данном случае это ВМЧ), расположенный на расстоянии  $l$  от датчика (причем объект излучает по закону Ламберта) как показано на рис. 3.

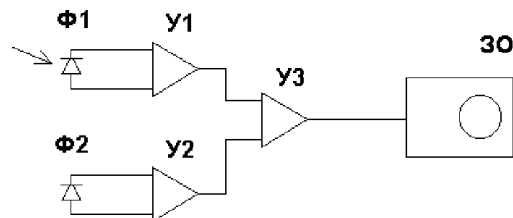


Рис. 2. Схема пирометра, использованного при измерениях температуры ВМЧ. Ф1, Ф2 — идентичные фотодиоды (Ф1 — принимающий диод); У1, У2, У3 — дифференциальные усилители; ЗО — запоминающий осциллограф.



Рис. 3. Излучение источником на поверхность датчика. 1 — источник излучения; 2 — чувствительная поверхность датчика пирометра;  $l$  — расстояние от источника до поверхности датчика;  $R$  — радиус частицы.

При этом диск (или шар) с поверхностной яркостью  $B$  на чувствительной поверхности датчика будет создавать освещенность

$$E = \pi B R^2 / (R^2 + l^2). \quad (1)$$

При  $R \ll l$

$$E = \pi B \left( \frac{R}{l} \right)^2 = B \frac{S}{l^2}, \quad (2)$$

где  $S = \pi R^2$  площадь “видимой” с датчика излучающей поверхности.

Используя (2) и формулу Вина для спектрального распределения плотности излучения  $b\lambda T = C_1 \lambda^{-5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right)$ , где  $C_1$  и  $C_2$  — известные постоянные,  $\lambda$  — длина волны, для двух источников излучения (индексы 1 и 2 для соответствующих значений характеристик источников), дающих одинаковую освещенность, и учитывая, что энергетическая яркость  $B = b\lambda T / 2\pi$  получаем

$$\epsilon_1 \frac{S_1}{l_1^2} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_1}\right) = \epsilon_2 \frac{S_2}{l_2^2} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T_2}\right), \quad (3)$$

из (3), если известен набор значений  $T_1, \epsilon_1, S_1, l_1, \epsilon_2, S_2, l_2$  можно определить неизвестную температуру  $T_2$ :

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} + \frac{\lambda}{C_2} \ln \left( \frac{\epsilon_2 S_2 l_1^2}{\epsilon_1 S_1 l_2^2} \right)}. \quad (4)$$

При градуировке датчика (получении значений  $T_1, \epsilon_1, S_1, l_1$ ) использовалась банд-лампа, которая располагалась на достаточном расстоянии  $l_1$  от датчика. Между датчиком и банд-лампой ставился экран с отверстием известной площади  $S_1$ , через лампу пропускается ток  $I$ , при этом по паспорту лампы определяется температура вольфрамовой фольги  $T_1$ . Коэффициент излучательной способности вольфрама для длины волны 0,65 мкм  $\epsilon_1 = 0,45$  (справочные данные). Изменение последнего с изменением  $T$  не учитывалось, поскольку вносимая этим ошибка много меньше, чем другие, учитываемые в эксперименте. При измерении температуры объекта, датчик располагался на некотором удалении  $l_2$  от объекта, размер объекта  $R_2$  составляли долю миллиметра, поэтому выполнялось условие  $R \ll l$  и (3). Расстояние  $l_2$  измерялось между поверхностью датчика и точкой пересечения оси пирометра с нормальной к ней траекторией движения частицы, при этом использовалось свойство генерирующего устройства — иметь небольшой разброс по направлению вектора начальной скорости ВМЧ. Площадь  $S_2$  рассчитывается после определения диаметра частицы  $d$  под микроскопом (после ее остывания и улавливания)  $S_2 = \frac{\pi d^2}{4}$ .

Сигнал  $U$  с пирометра подавался на запоминающий осциллограф С8-17. Синхронизация запуска осуществлялась по возрастанию сигнала с пирометра в момент генерации частицы.

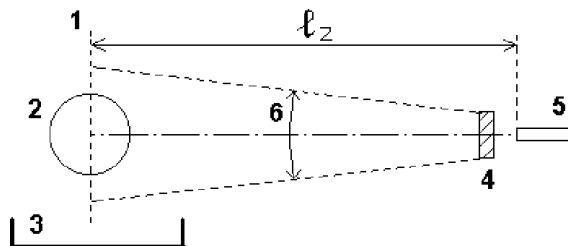


Рис. 4. Схема измерения температуры. 1 — траектория движения частицы; 2 — частица диаметром  $d$ ; 3 — улавливающая емкость; 4 — светофильтр с максимумом полосы пропускания в области 0,65 мкм; 5 — пирометр; 6 — поле видимости пирометра (небольшой телесный угол).

После движения в азоте частица улавливалась в кювету с водой, на поверхности которой находилась плёнка масла для предотвращения испарения воды, см. рис. 4. После изъятия частицы проводились измерения её диаметра на микроскопе. Содержание нитридов определялось методом микроанализа, известным под названием метода Кьельдаля [3].

В работе [4] рассмотрен процесс получения нитридных покрытий на образцах титана, которые представляли собой пластинки размером 1X5X10 мм. Титановые образцы помещались в высокотемпературной зоне в стаканчике в изотермических условиях. Предварительно эвакуированное пространство установки, заполняли чистым азотом до атмосферного давления, как и в наших условиях. Давление поддерживалось постоянным в течение всего опыта. Азотирование титана проводилось в области температур 1470-1830 К. В работе [4] представлены экспериментальные зависимости квадрата толщины нитридного покрытия от времени азотирования. Анализ экспериментальных зависимостей показывает, что они подчиняются параболическому закону, константа параболы роста слоя нитрида титана  $K$  зависит от температуры  $T$  по экспоненциальному закону [4]

$$K = a \exp\left(-\frac{b}{RT}\right) \quad (5)$$

где  $a = 3,133 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ;  $b = 198187 \text{ Дж/моль}$ ,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Результаты измерений температуры движущейся через среду азота ВМЧ в условиях нашего эксперимента показывают, что зависимость температуры от времени её седиментации практически является линейной.

$$T = T_n - ct \quad (6)$$

где  $t$  — время нахождения в среде азота;  $c = \frac{T_n - T_k}{t_1}$  — коэффициент;  $T_n$  и  $T_k$  — соответственно начальная и конечная температуры процесса азотирования;  $t_1$  — полное время азотирования.

Учитывая, что процесс движения ВМЧ через среду азота является неизо-термическим, уравнение роста толщины слоя  $h$  нитрида титана на ВМЧ имеет следующий вид

$$dh^2 = a \exp\left(-\frac{b}{R(T_n - ct)}\right) dt \quad (7)$$

Интегрируя левую и правую части уравнения (7) соответственно в пределах от 0 до  $h$  и от 0 до  $t$ , получим зависимость квадрата толщины нитридного слоя от времени нахождения ВМЧ титана в среде азота.

$$h^2 = \int_0^t a \exp\left(-\frac{b}{R(T_n - ct)}\right) dt \quad (8)$$

Интеграл (8) может быть взят аналитически и представлен в виде сходящегося ряда, но с целью повышения точности результата интегрирование производилось численно.

В таблице 1 представлены экспериментальные  $\Delta r_{\text{э}}$  и расчётные  $\Delta r_{\text{р}}$  значения толщины нитридного покрытия на сферической ВМЧ титана радиусом  $r = 115$  мкм. Начальная температура процесса азотирования составляла 2000 К.

Толщина покрытия определена для трёх значений температуры ВМЧ  $T$ , соответствующим трём значениям  $t$ .

Таблица 1

Расчётные и экспериментальные данные по толщине слоя на ВМЧ из титана

| Начальная температура, К | Конечная температура, К | $\Delta r_{\text{э}} \cdot 10^{-6}$ м | $\Delta r_{\text{р}} \cdot 10^{-6}$ м | $t$ , с |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|
| 2000                     | 1000                    | 0,4                                   | 0,97                                  | 0,31    |
| 2000                     | 1200                    | 0,37                                  | 0,97                                  | 0,26    |
| 2000                     | 1500                    | 0,25                                  | 0,96                                  | 0,16    |

Сравнение экспериментальных и расчётных значений толщины нитридного покрытия на ВМЧ указывает на их качественное соответствие.

Сравнение расчётной толщины нитридного покрытия с использованием выражения (5) с соответствующими экспериментальными результатами для титановых пластинок [4], полученными при термодинамически равновесном процессе азотирования, происходящем в изотермических условиях, показало, что различие экспериментальных и расчётных значений находится в пределах 22%.

Из диаграммы состояния титан-азот, приведенной в монографии [5], следует, что титан образует с азотом нитрид, отвечающий формуле  $\text{TiN}$ , а также нитрид, соответствующий  $\epsilon$ -фазе, которой приписывают условную формулу  $\text{Ti}_3\text{N}$ . В системе обнаружены четыре фазы в, б, е, д. в-фаза существует в интервале температур 1173К-2293К. б-фаза существует при температуре ниже 2623К и е-фаза устойчива при температурах ниже 1273-1373К.

Расчётные значения толщины нитридного покрытия на ВМЧ титана в наших условиях значительно превышают экспериментальные результаты. По-видимому, главной причиной этого является то, что процесс азотирования ВМЧ существенно неравновесный. Скорость падения температуры ВМЧ может быть оценена выражением [6]

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{3\lambda(T - T_{\infty})}{r^2 \rho c} \frac{Nu}{2} \quad (3.9)$$

где  $T_g=300$  К — температура окружающей ВМЧ среды,  $\lambda$  — теплопроводность окружающей среды при  $T_\infty$ ;  $\rho$  — плотность титана;  $c$  — удельная теплоёмкость титана;  $r$  — радиус ВМЧ.

При остывании ВМЧ титана с  $r = 115$  мкм в азоте при  $(T - T_g) \sim 1000$  К скорость падения её температуры составляет порядка 1000 К/с. При остывании в воде — 100000 К/с. При таких темпах охлаждения ВМЧ слой нитрида титана на её поверхности не успевает достичь равновесной толщины. Кроме того причиной плохого соответствия между экспериментальными и расчётными результатами является ошибка в определении температуры седиментирующей ВМЧ с использованием пирометра частичного излучения. Для интенсификации исследуемого процесса необходимо максимально приблизить температуру окружающего азота к температуре генерирования ВМЧ в импульсном дуговом разряде.

#### Литература

1. Семенов К.И. Влияние скин- и пинч-эффектов на формирование микрокапель металлов в импульсном разряде. Дисперсные системы. XIX конференция стран СНГ. Одесса. 25-29 сентября 2000 г. с. 168-169.
2. Suslov A.V., Dreyzin E.L., Trunov M.A. Formation of Monodispersed Refractory Metal Particles by Impulse Discharge// J. Powder Technology. 1993. — V.74. — P. 23-30.
3. Тельг Г. Элементарный ультрамикроскопический анализ. Учебник: Пер. с англ. М.: Мир. 1973. — 396 с.
4. Кипарисов С.С., Левинский Ю.А., Строганов Ю.Д. Диффузия азота в титане. Методы получения, свойства и применение нитридов. Киев. 1972. С. 29-36.
5. Самсонов Г.В. Нитриды. Киев: Наукова думка. 1969. 377 с.
6. Леонтьев А.И. Теория тепломассообмена. М.: Высшая школа. 1979. 495 с.

*К. І. Семенов, Л. А. Лялін, В. В. Калінчак, Н. Х. Копит*

**Кінетика азотування сферичної високотемпературної рухомої частинки титану**

**АНОТАЦІЯ**

Експериментально встановлено, що на поверхні нагрітої титанової сферичної частки утворюється шар нітриду титану. Нітрид титану, що утворюється в результаті взаємодії азоту з парами титана, знайдений також навкруги високотемпературної частки. Одержані у роботі експериментальні і розрахункові результати мають істотну розбіжність. Причиною цього може бути нерівноважність процесу азотизації, а також помилки експериментального визначення температури частки.

*Semenov K. I., Lialin L. A., Kalinchak V. V., Kopyt N. H.*

**Kinetics of nitrogection of a hightemperature moving particle of titanium**

**SUMMARY**

It is experimentally set, that on the surface of the heated titanic spherical particle appears nitride titanic sphere. Nitride titan, appearing as a result of cooperation of nitrogen with the pairs of titan, is also discovered round a high temperature particle. The experimental and calculation results got in the real work have substantial divergence. It can be the reason of this no equilibrium process of nitrogenning, and also error of experimental determination of temperature of particle.