

ДД 62.14
2 392

На правах рукописи

СУДАРИКОВ Михаил Викторович

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КУБИЧЕСКОГО
КАРБОНИТРИДА НИОБИЯ

Специальность 02.00.04.- "Физическая химия"

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Челябинск - 1996

Работа выполнена на кафедре "Физико-химические исследования металлургических процессов" Челябинского государственного технического университета.

Научный руководитель - доктор химических наук,
профессор ЛЫКАСОВ А.А.

Научный консультант - кандидат технических наук,
доцент ЖИХАРЕВ В.М.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор ИЗМАИЛОВ Ю.Г.,

кандидат технических наук,
с.н.с. АГЕЕВ Ю.Е.

Ведущее предприятие - Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН.

Защита состоится 5 февраля 1997 г., в 14.00,
на заседании специализированного совета Д 053.13.03
при Челябинском государственном техническом университете.

Адрес: 454080, г.Челябинск, пр. им. В.И.Ленина, 76,
ЧГТУ, ученый совет университета, тел. 39-91-23.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ЧГТУ.

Автореферат разослан __ декабря 1996 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
докт. физ.-мат. наук



Бескачко В.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Переходные металлы образуют с углеродом и азотом фазы внедрения – карбиды и нитриды, играющие важную роль в разработке материалов, имеющих высокую тугоплавкость, жаростойкость, твердость, коррозионную, радиационную и износостойчивость, обладающих специфическими электрическими и магнитными свойствами. Если раньше предметом изучения были преимущественно бинарные соединения металлов IVA и VA подгрупп, то в настоящее время все большее внимание уделяется трехкомпонентным фазам, в частности карбонитридам.

Карбонитриды имеют широкие области гомогенности, поэтому их свойства существенно меняются с изменением состава при сохранении одной и той же структуры. В связи с этим задача целенаправленного синтеза нового материала зачастую сводится к получению карбонитрида со строго заданным отклонением от стехиометрии. Для успешного решения этой задачи необходимо знать зависимость состава карбонитрида от условий синтеза – температуры и давления азота.

Карбонитриды часто образуются как побочный продукт при получении металлов, их карбидов, нитридов, а также при производстве и термообработке ряда сталей*, где их присутствие может играть как положительную, так и отрицательную роль. В этом случае для выбора оптимальных технологических схем также необходимо знать зависимость между температурой, давлением азота и составом образующегося карбонитрида.

Исследование зависимости равновесного давления от состава конденсированных фаз и температуры позволяет построить Р – Т – х диаграммы состояния систем, которые играют важную роль в металлургии и материаловедении из-за большого объема заключенной в них информации и относительной простоты применения. Кроме того, такие данные, а также экспериментально полученные термодинамические характеристики способствуют выяснению физико-химической природы указанных соединений, развитию теории соединений переменного состава.

Цель и задачи работы. Цель настоящей работы – изучение термодинамических свойств карбонитридов ниобия. Для достижения этой цели необходимо было:

- изготовить термogravimетрическую установку для изучения взаимодействия веществ с азотом;

- изучить равновесие карбонитридов ниобия различного состава с азотом;
- построить диаграмму состояния системы Nb - C - N с указанием равновесных давлений азота;
- разработать термодинамическую модель кубического карбонитрида ниобия и, используя ее, описать его термодинамические свойства.

Научная новизна работы. Экспериментально определены равновесные давления азота для широкого интервала составов карбонитридов ниобия при температурах 1573...1973 К. Получен не обнаруженный в других работах ϵ -карбонитрид ниобия и изучены условия его существования. Построены изобарно-изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb - C - N при давлении азота 1013 ГПа и температурах 1573, 1673, 1773, 1873, 1973 К. Предложена термодинамическая модель кубического карбонитрида ниобия, которая позволила установить зависимость, связывающую равновесное давление азота, температуру и состав карбонитрида. Рассчитаны термодинамические характеристики δ -карбонитрида ниобия.

Практическая ценность работы. Получены справочные данные по термодинамическим свойствам веществ системы Nb - C - N. Методики исследования используются при выполнении учебных и научно-исследовательских работ в ЧГТУ и могут найти применение в научно-исследовательских лабораториях НИИ и предприятий.

Используя полученные в работе сведения, совместно с лабораторией химии соединений редкоземельных элементов Института химии УрО АН СССР и лабораторией низких температур Института физических проблем АН СССР проведены исследования электрических характеристик карбонитридов ниобия, на основании которых предложена методика синтеза нового токопроводящего материала. Методика защищена авторским свидетельством №1364107.

Работа выполнена по госбюджетной тематике научного направления ЧГТУ "Разработка и совершенствование оборудования и технологии производства черных и цветных металлов", а также в рамках грантов 1993 г. "Фундаментальные проблемы металлургии" (конкурсный центр МИСиС, г. Москва) и 1995 г. "Фундаментальные исследования в области металлургии" (конкурсный центр УГТУ-УПИ, г. Екатеринбург).

Публикации и апробация работы. Основные результаты, полученные в диссертации, опубликованы в 7 статьях. Материалы диссертации доложены и обсуждены на следующих научно-технических конфе-

ренциях: "Получение новых модификаторов, легирующих, тугоплавких, абразивных и других специальных материалов и их применение в промышленности", Челябинск, 1983 г.; Всесоюзное совещание "Высокотемпературные физико-химические процессы на границе раздела твердое тело - газ", Звенигород, 1984 г.; IV Всесоюзное совещание по химии твердого тела, Свердловск, 1985 г.; Всесоюзный семинар "Применение результатов физико-химических исследований металлических и шлаковых расплавов для разработки металлургических технологий", Челябинск, 1985 г.; Третья Всесоюзная конференция "Термодинамика и материаловедение полупроводников", Москва, 1986 г.; "Металлофизика сверхпроводников", Киев, 1986 г.; VI Всесоюзный научный семинар "Получение, свойства и области применения нитридов", Юрмала, 1987 г.; VII Всесоюзная конференция "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов", Челябинск, 1990 г.; Всероссийская конференция "Химия твердого тела и новые материалы", Екатеринбург, 1996 г.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 127 наименований и приложения. Работа содержит 143 страницы, в том числе 75 страниц основного текста, 49 рисунков и 22 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования фазовой диаграммы и термодинамических свойств карбонитридов ниобия.

Проведенный в первой главе анализ литературы показал ограниченность и противоречивость сведений по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений в системах Nb - C, Nb - N и Nb - C - N. Обработкой литературных данных получено простое и хорошо согласующееся с опытными результатами уравнение для зависимости теплоемкости монокарбида ниобия NbC_x от его состава и температуры:

$$c_p = 32,46 + 9,65x + 8,4 \cdot 10^{-3}T, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \quad (1200 \dots 2000 \text{ К}). \quad (1)$$

С использованием этого уравнения и справочных данных по термодинамическим характеристикам Nb, C, $NbC_{0,996}$ и $NbC_{0,98}$ получены выражения для свободных энергий Гиббса образования $NbC_{0,98}$ и NbC , удовлетворительно согласующиеся с литературными результатами:

$$\Delta G_T^0(NbC_{0,98}) = -141840 + 70,89T + 9,62 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,906 \cdot 10^{-6}T^3 +$$

$$+ 1,859 \cdot 10^{-10} T^4 - 252700/T - 10,717 T \ln T, \text{ Дж/моль}, \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{T}}^{\circ}(\text{NbC}) = -143524 + 70,74T + 9,91 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,952 \cdot 10^{-6}T^3 + \\ + 1,897 \cdot 10^{-10}T^4 - 255950/T - 9,65T \ln T, \text{ Дж/моль}. \quad (3)$$

Во второй главе изложены результаты экспериментального исследования фазовых и химических равновесий в системе Nb - C - N.

Исследование зависимости между составом карбонитрида ниобия, равновесным ему давлением азота и температурой было проведено на специально сконструированной и изготовленной термогравиметрической установке, схема которой приведена на рис. 1. Для создания высоких (до 2000 К) температур использовали вакуумную печь (15) с вольфрамовым нагревателем, заданная температура в которой поддерживалась высокоточным регулятором температуры ВРТ - 3 с точностью ± 1 К и измерялась термопарой ВР 5/20. Изменение массы образца во время опыта фиксировали при помощи коромысловых микровесов с электромагнитной системой уравновешивания (14). Весы, работающие по нулевому методу взвешивания, рассчитаны на максимальную нагрузку 1 г, их относительная чувствительность - 10^6 . Давление азота в системе в интервале от 33 до 1000 гПа измерялось одноколенным ртутным манометром (16) с точностью ± 1 гПа, а от 0,2 до 33 гПа - микроманометром (12) с точностью ± 1 Па. Для очистки газообразного азота от примесей (O_2 , H_2O , CO_2) использовалась система очистки (1...10, 21...24), позволяющая снижать содержание кислорода в азоте до 10^{-20} об. %.

В качестве исходных веществ для синтеза карбонитридов ниобия были использованы карбиды ниобия $\text{NbC}_{0,487}$, $\text{NbC}_{0,74}$, $\text{NbC}_{0,76}$, прогретый в вакууме электролитический металлический ниобий и очищенный от примесей азот. Карбиды ниобия были приготовлены в Институте химии УрО РАН из металлического ниобия и ламповой сажи спеканием в вакууме. Согласно анализу, выполненному изготовителем, они не содержали свободный углерод и были загрязнены в незначительных количествах железом (0,01%), титаном (0,03...0,06%) и ванадием (0,003...0,006%). Рентгеновский анализ показал, что $\text{NbC}_{0,487}$ имел орторомбическую, а остальные карбиды - кубическую структуру.

Нитриды и карбонитриды ниобия получали азотированием 150...200 мг ниобия, карбида или карбидометаллической смеси валового состава $\text{NbC}_{0,1}$, $\text{NbC}_{0,25}$ или $\text{NbC}_{0,35}$ при температуре 1773 К и давлении азота на ~25 гПа меньше атмосферного.

Изучение равновесий полученного карбонитрида ниобия с газовой фазой проводилось в интервале температур 1573...1973 К и дав-

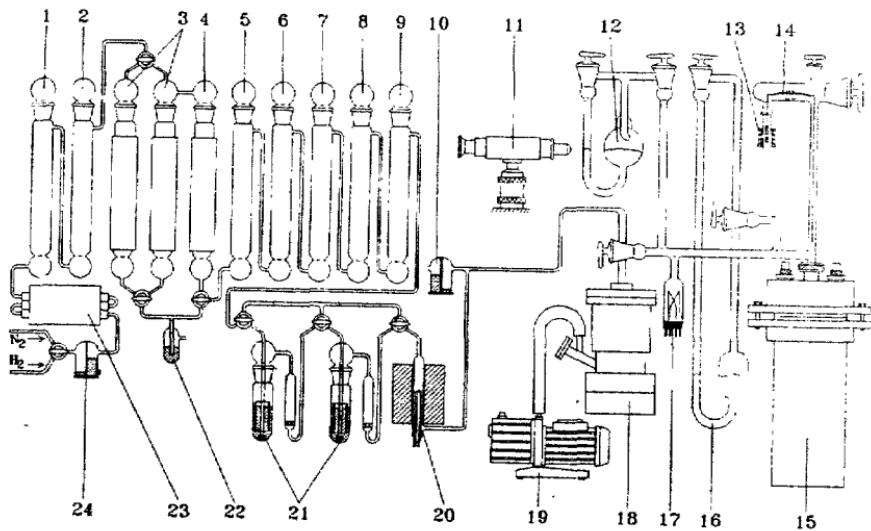


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1, 5 - хлорид кальция; 2, 6 - силикагель; 3 - активная медь (470 К); 4 - хромоникелевый катализатор (470 К); 7, 8 - ангидрон; 9 - цеолит CaA; 10, 22 - затворная склянка; 11 - микроскоп МИР-2; 12, 16 - манометры; 13 - соленоид; 14 - микровесы; 15 - печь; 17 - манометрическая лампа; 18 - диффузионный насос; 19 - форвакуумный насос; 20 - гальваническая ячейка; 21 - амальгама алюминия; 23 - медь (900 К); 24 - щелочь

лений азота 0,2 - 1000 ГПа методом ступенчатого снижения давления. Равновесия достигали, подходя к ним как с более высокой, так и с более низкой температурой. Для проверки воспроизводимости результатов после достижения минимального запланированного в эксперименте давления осуществлялось повторное заполнение экспериментальной установки азотом и опытная процедура с тем же образцом повторялась, кроме того равновесия с азотом карбонитрида с определенным содержанием углерода изучались на нескольких образцах. Полученные результаты представлены точками на рис. 2 и рис. 3.

Как видно из рис. 2, зависимости $\lg P_{N_2}$ от u для NbN_y , $NbC_{0,74}N_y$ и $NbC_{0,76}N_y$ являются монотонными. Это свидетельствует о постоянстве фазового состава этих образцов при исследованных температурах и давлениях азота. Рентгенограммы образцов, суждаемых из указанных на рис. 2 условий, согласуются со справочными данными

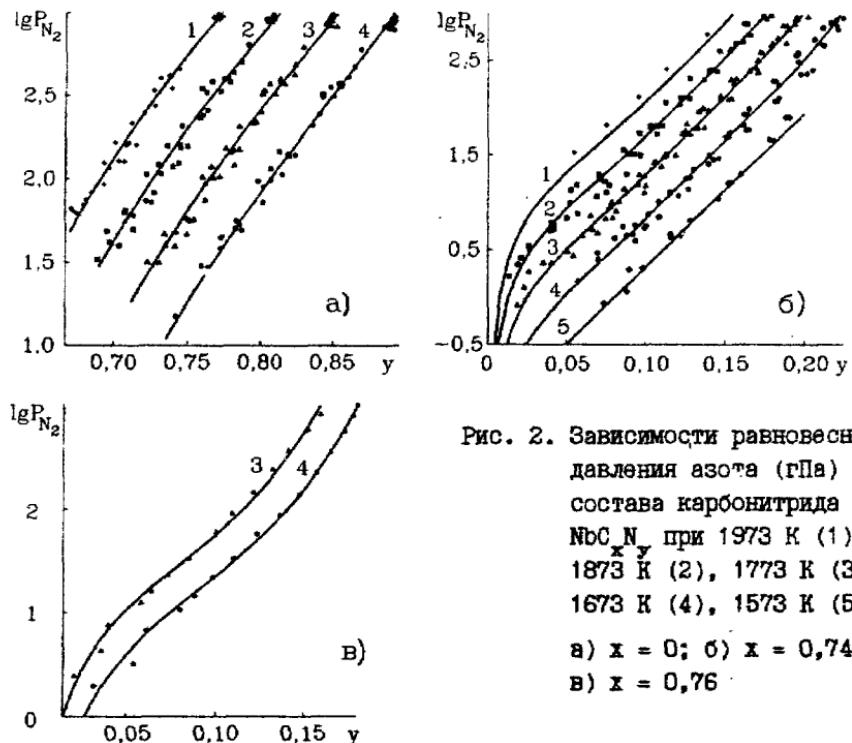


Рис. 2. Зависимости равновесного давления азота (ГПа) от состава карбонитрида $\text{NbC}_{x,y}$ при 1973 К (1), 1873 К (2), 1773 К (3), 1673 К (4), 1573 К (5):
 а) $x = 0$; б) $x = 0,74$;
 в) $x = 0,76$

ми для кубических карбида и нитрида ниобия. Таким образом, в этих условиях равновесной азоту фазой является кубический нитрид ниобия ($\delta\text{-NbN}_y$) и кубический карбонитрид ниобия ($\delta\text{-NbC}_{x,y}$).

Изотермы для карбонитридов $\text{NbC}_{x,y}$ с $x = 0,1; 0,25; 0,35$ и $0,487$ имеют сложный характер. При температурах $1673 - 1973$ К равновесное давление азота над указанными карбонитридами с ростом содержания азота в образце вначале резко возрастает, затем в интервале $0,5 - x < y < 0,7 - x$ повышается медленно и вновь существенно увеличивается при $y > 0,7 - x$. При 1573 К в области высоких содержаний азота в системе характер зависимости $\lg P_{\text{N}_2}$ от y меняется еще дважды — вблизи $y = 0,85 - x$ и $y = 1 - x$. Образец при этой температуре обогащается азотом много больше, чем при более высоких температурах: его состав достигает значения $x + y = 1$.

Вид изотерм на рис. 3 в области высоких давлений азота подобен таковому для кубической δ -фазы на рис. 2. В этих условиях образуется δ -карбонитрид ниобия, что подтверждено рентгеновским

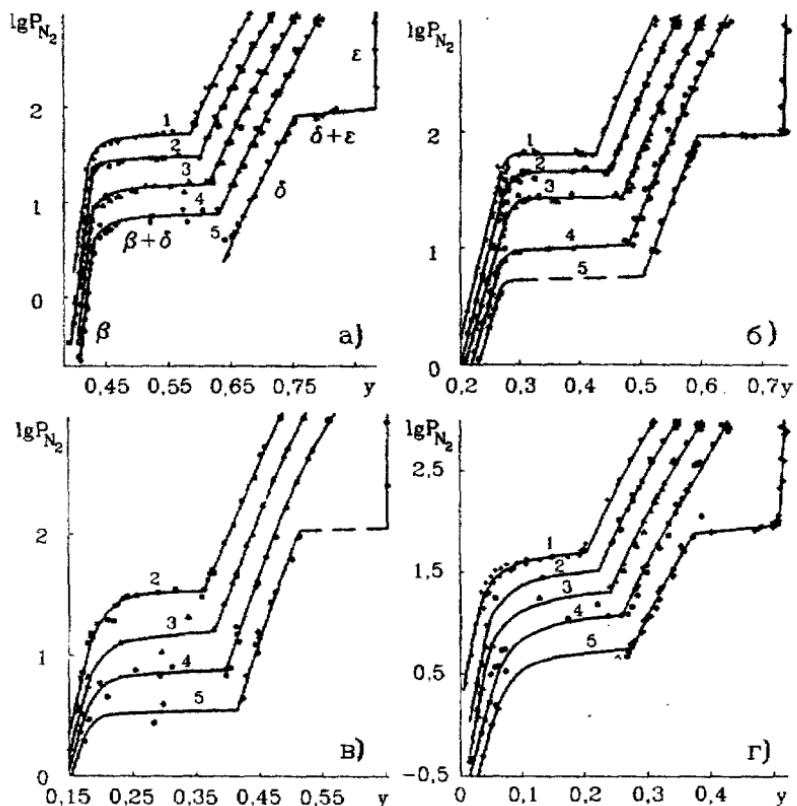


Рис. 3. Зависимости равновесного давления азота (гПа) от состава карбонитрида $\text{NbC}_{x,y}\text{N}_z$ при 1973 К (1), 1873 К (2), 1773 К (3), 1673 К (4), 1573 К (5):

а) $x = 0,1$; б) $x = 0,25$; в) $x = 0,35$; г) $x = 0,487$

анализом. Изменения в характере зависимостей $\lg P_{\text{N}_2}$ от y объясняются фазовыми превращениями в образцах. На рентгенограмме карбонитрида $\text{NbC}_{0,25}\text{N}_{0,354}$, охлажденного с температуры 1873 К при давлении азота 44 гПа, появились дополнительные линии, соответствующие рентгеновскому спектру гексагональной β -фазы. При низких содержаниях азота в образцах (вблизи $y = 0,5 - x$) рентгенофазовый анализ фиксировал только β -фазу. Рентгенограмма образца карбонитрида, охлажденного с 1573 К при давления азота 205 гПа, соответствует спектру ε - NbN . Сведения о таком карбонитриде в литературе отсут-

ствуют. Поскольку он изоструктурен ε -фазе в системе Nb - N и имеет сходный с ней вид зависимости $\lg P_{N_2}$ от у, мы считаем, что в этих условиях образуется ε -карбонитрид ниобия. Таким образом, почти вертикальные участки изотерм 1573 К при высоких давлениях азота описывают равновесие с газовой фазой ε -карбонитрида, а прилегающие к нему пологие участки - равновесие газообразного азота со смесью ε и δ карбонитридов ниобия.

Из рис. 2 и 3 видно, что изменение давления азота при постоянной температуре по разному влияет на состав гомогенных фаз: заметно влияет на состав δ -фазы, слабо - на состав β -фазы и практически не влияет на состав ε -фазы. Кубический δ -Nb_xN_y имеет широкую область гомогенности по у, но при любых температурах величина x + y всегда много меньше 1. Гексагональная β -фаза стабильна в узком интервале значений у, близких к у = 0,5 - x. С повышением температуры при постоянном давлении азота образцы β и δ фазы обогащаются ниобием (величина у уменьшается).

С увеличением содержания углерода в δ -карбонитриде при неизменном содержании азота равновесное давление азота существенно возрастает. Это приводит к тому, что δ -карбонитрид ниобия любого состава оказывается стабильным в том же интервале давлений, что и δ -фаза системы Nb - N. Аналогичные соотношения наблюдаются для β и ε фаз.

Уменьшение концентрации азота в гетерогенных смесях β и δ фаз снижает равновесное им давление азота, но не так существенно, как в гомогенных системах. При значениях x < 0,35 практически во всей области сосуществования β и δ фаз изменение равновесного давления азота настолько мало, что изотерма близка к горизонтальной прямой линии. При x = 0,487 зависимость $\lg P_{N_2}$ от у становится более крутой, причем темп понижения P_{N_2} возрастает при приближении к области гомогенности β -фазы.

В третьей главе описываются фазовая диаграмма и термодинамические свойства карбонитридов ниобия.

Для вывода зависимости давление азота - температура - состав карбонитрида ниобия воспользовались следующим приближением теории субрегулярных ионных растворов. Считали карбонитрид твердым ионным раствором, который имеет две подрешетки - комплектную катионную и дефектную анионную. Анионы азота, углерода и вакансии распределены в анионной подрешетке по закону случая. Катионы и ани-

ны не могут обмениваться местами друг с другом.

За компоненты твердого раствора $\delta - \text{NbC}_{x,y} \text{N}_z$ приняли стехиометрический карбид NbC и нестехиометрический нитрид NbN_z, который, в свою очередь, представили как твердый раствор Nb и NbN.

Энергия регулярного раствора отличается от энергии совершенного наличием теплоты смешения компонентов раствора. Тепловой эффект смешения обусловлен тем, что энергии взаимодействия катионов ниобия с разными анионами отличаются друг от друга и зависят от их ближайшего окружения, а также от того, что анионы, занимавшие соседние узлы анионной подрешетки, взаимодействуют друг с другом. Субрегулярное приближение теории предусматривает зависимость теплового эффекта смешения от состава раствора.

Энергию 1 моля карбонитрида NbC_{x,y}N_z согласно модели субрегулярных растворов представили следующим выражением:

$$E = (1 - x)E_{\text{NbN}_z} + xE_{\text{NbC}} + \Delta E, \quad (4)$$

где E_{NbN_z} – энергия 1 моля компонента NbN_z, E_{NbC} – энергия 1 моля компонента NbC, ΔE – тепловой эффект смешения компонентов. Молярная энергия компонента NbN_z на основе тех же модельных представлений может быть записана как сумма энергий Nb, NbN и теплового эффекта смешения:

$$E_{\text{NbN}_z} = x_a E_{\text{Nb}}^* + x_b E_{\text{NbN}} + x_a x_b Q_{11}^{(3)} + (x_b - x_a) Q_{33}^{(2)}. \quad (5)$$

Здесь E_{Nb}^* – энергия 1 моля гипотетического чистого Nb с решеткой NbN; $E_{\text{NbN}}^{(3)}$ – энергия 1 моля стехиометрического NbN; $Q_{11}^{(3)}$ – молярная энергия смешения Nb и NbN; $Q_{33}^{(2)}$ – энергия взаимодействия 1 моля атомов азота; x_a и x_b – мольные доли Nb и NbN в твердом растворе NbN_z. Энергия смешения $Q_{11}^{(3)}$ зависит от среднего заряда катионов Nb. Эту зависимость приняли линейной:

$$Q_{11}^{(3)} = q_{11}^{(3)} x_b. \quad (6)$$

С учетом соотношений

$$x_a = \frac{1 - x - y}{1 - x} = 1 - z, \quad x_b = \frac{y}{1 - x} = z. \quad (7)$$

уравнение (5) принимает вид

$$E_{\text{NbN}_z} = E_{\text{Nb}}^* + z(E_{\text{NbN}} - E_{\text{Nb}}) + z(q_{11}^{(3)} + Q_{33}^{(2)}) - z^2 q_{11}^{(3)}. \quad (8)$$

Тепловой эффект смешения при образовании 1 моля карбонитрида ниобия выразили уравнением:

$$\Delta E = x(1-x)Q_{11}^{23} + \frac{zx(1-x)}{z(1-x)+x}Q_{23}^{(1)} + xyQ_{23} + (x^2 - x)Q_{22} + \\ + \left[y^2 - \frac{y^2}{1-x} \right] Q_{33}, \quad (9)$$

где Q_{11} – молярная энергия смешения компонентов NbC и NbN_z , характеризующая взаимное влияние катионов на энергию их связи с анионами; Q_{23} – молярная энергия смешения компонентов NbC и NbN_z , характеризующая взаимное влияние анионов на энергию их связи с катионами; Q_{22} – молярная энергия, учитывающая взаимодействие углерод – углерод в анионной подрешетке; Q_{33} – молярная энергия, учитывающая взаимодействие углерода с азотом в анионной подрешетке.

Энергия Q_{11} зависит от соотношения компонентов NbC и NbN_z в растворе. Допустили, что она пропорциональна содержанию NbC:

$$Q_{11}^{23} = q_{11}^{23}x. \quad (10)$$

Для учета нестехиометричности компонента NbN_z коэффициент пропорциональности q_{11}^{23} в первом приближении считали аддитивной функцией энергий смешения компонентов NbC и Nb (a_{11}^{23}) и NbC и NbN (b_{11}^{23}):

$$q_{11}^{23} = (1-z)a_{11}^{23} + z b_{11}^{23} = \frac{1-x-y}{1-x}a_{11}^{23} + \frac{y}{1-x}b_{11}^{23}. \quad (11)$$

Подставляя выражения для E_{NbN_z} (8) и ΔE (9) в уравнение (5) с учетом соотношений (7), (10), (11), получили выражение для энергии 1 моля карбонитрида ниобия переменного состава:

$$E = (1-x-y)E_{Nb}^* + xE_{NbC}^* + yE_{NbN}^* + x^2(1-x-y)a_{11}^{23} + \\ + \left[\frac{y^2}{1-x} - \frac{y^3}{(1-x)^2} \right] q_{11}^{(3)} + x^2yb_{11}^{23} + \frac{xy}{x+y}Q_{23}^{(1)} + xyQ_{23} + \\ + (x^2 - x)Q_{22} + (y^2 - y)Q_{33}. \quad (12)$$

Энтропия 1 моля карбонитрида ниобия как субрегулярного раствора Nb, NbC и NbN определяется выражением

$$S = (1-x-y)S_{Nb}^* + yS_{NbN}^* + xS_{NbC}^* + \Delta S, \quad (13)$$

где S_{Nb}^* , S_{NbN}^* , S_{NbC}^* – молярные энтропии компонентов Nb, NbN и NbC, а ΔS – энтропия смешения, которая определяется только перестановками атомов углерода и азота по узлам анионной подрешетки, так как катионы ниобия считали термодинамически неразличимыми:

$$\Delta S = R \left(\ln \frac{1}{1-x-y} - x \ln \frac{x}{1-x-y} - y \ln \frac{y}{1-x-y} \right). \quad (14)$$

Комбинируя уравнения (12), (13) и (14) по формуле

$$F = E - TS, \quad (15)$$

получили зависимость свободной энергии твердого раствора от его состава, которое позволило найти выражения для химических потенциалов компонентов карбонитрида.

Для определения зависимости равновесного давления азота от состава карбонитрида ниобия и температуры использовали условие равновесия процесса растворения азота в карбонитриде

$$N_2(\text{газ}) = 2N(\text{твердый раствор}): \quad (16)$$

$$\mu_{N_2}^{\circ} = 2\mu_N, \quad (17)$$

или

$$\mu_{N_2}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{P_{N_2}}{P_{N_2}^{\circ}} \right) = 2 \left[\frac{\partial P}{\partial y} \right]_x, \quad (18)$$

где $\mu_{N_2}^{\circ}$ – химический потенциал азота при давлении 1 атм, $P_{N_2}^{\circ} = 1013$ гПа, P_{N_2} – равновесное давление азота над карбонитридом, гПа.

Из соотношения (18) следует

$$\begin{aligned} \lg \left(P_{N_2}, \text{ гПа} \right) &= A_1 + \frac{A_2}{T} + \left[\frac{2y}{1-x} - \frac{3y^2}{(1-x)^2} \right] \left(A_3 + \frac{A_4}{T} \right) + \\ &+ y \left(A_5 + \frac{A_6}{T} \right) + \frac{x^2}{(x+y)^2} \left(A_7 + \frac{A_8}{T} \right) + x \left(A_9 + \frac{A_{10}}{T} \right) + \\ &+ x^2 \left(A_{11} + \frac{A_{12}}{T} \right) + 2 \lg \frac{y}{1-x-y}. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь

$$A_1 + \frac{A_2}{T} = \lg P_{N_2}^{\circ} + \frac{2\mu_N^* - \mu_{N_2}^{\circ} - 2Q_{33}}{2,303RT}, \quad A_3 + \frac{A_4}{T} = \frac{2Q_{11}}{2,303RT}, \quad A_5 + \frac{A_6}{T} = \frac{4Q_{33}}{2,303RT}, \quad (3)$$

$$A_7 + \frac{A_8}{T} = \frac{2Q_{23}}{2,303RT}, \quad A_9 + \frac{A_{10}}{T} = \frac{2Q_{23}}{2,303RT}, \quad A_{11} + \frac{A_{12}}{T} = 2 \frac{b_{11}^{23} - a_{11}^{23}}{2,303RT}.$$

При постоянном содержании углерода в карбонитриде уравнение (19) принимает вид

$$\lg \left(P_{N_2}, \text{ гПа} \right) = a_1 + \frac{a_2}{T} + y \left(a_3 + \frac{a_4}{T} \right) + y^2 \left(a_5 + \frac{a_6}{T} \right) +$$

$$+ \frac{1}{(x+y)^2} \left[a_7 + \frac{a_8}{T} \right] + 2 \lg \frac{y}{1-x-y}. \quad (20)$$

Коэффициенты a_i уравнения (20) для карбонитридов с $x = 0; 0,1; 0,25; 0,35; 0,487; 0,74; 0,76$ были найдены обработкой экспериментальных результатов по равновесию δ -фазы с азотом методом наименьших квадратов. Их значения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (20)

x	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
0	-1,282	-27249	31,673	12305	-22,353	3548	0	0
0,1	16,749	42791	-28,836	-61454	22,720	14925	1,315	-14198
0,25	-21,268	-6960	110,646	-79866	-107,77	111003	1,710	1876
0,35	-22,630	-97628	73,651	196003	-64,170	-121712	7,741	12544
0,487	13,523	11187	-39,150	8307	63,865	-72379	1,288	-13043
0,74	-1,918	-108008	4,619	270489	90,261	-469645	6,986	50867
0,76	38,691	75586	-179,36	-53453	771,629	-780404	-14,6	-54910

Результаты расчета по уравнению (20) сопоставлены с опытными данными на рис. 2, 3 и 4 (сплошные линии в области δ -фазы). Как видно, функция (20) правильно передает вид опытной зависимости равновесного давления азота от содержания его в карбонитриде при любом заданном содержании углерода.

Коэффициенты A_i уравнения (19) были найдены обработкой методом наименьших квадратов всего массива экспериментальных данных по равновесию δ -NbC_xN_y с азотом для $x = 0; 0,1; 0,25; 0,35; 0,487; 0,74$. Значения коэффициентов A_i приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (19)

A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6
-4,594	146,5	1,08	-1760	19,4	-21800
A_7	A_8	A_9	A_{10}	A_{11}	A_{12}
10,9	-13280	15,4	-11880	-14,33	14120

Результаты расчета по уравнению (19) сопоставлены с опытными данными на рис. 4 (штрих-пунктирные линии). Видно, что функция (19) удовлетворительно описывает опытные зависимости при $x < 0,3$.

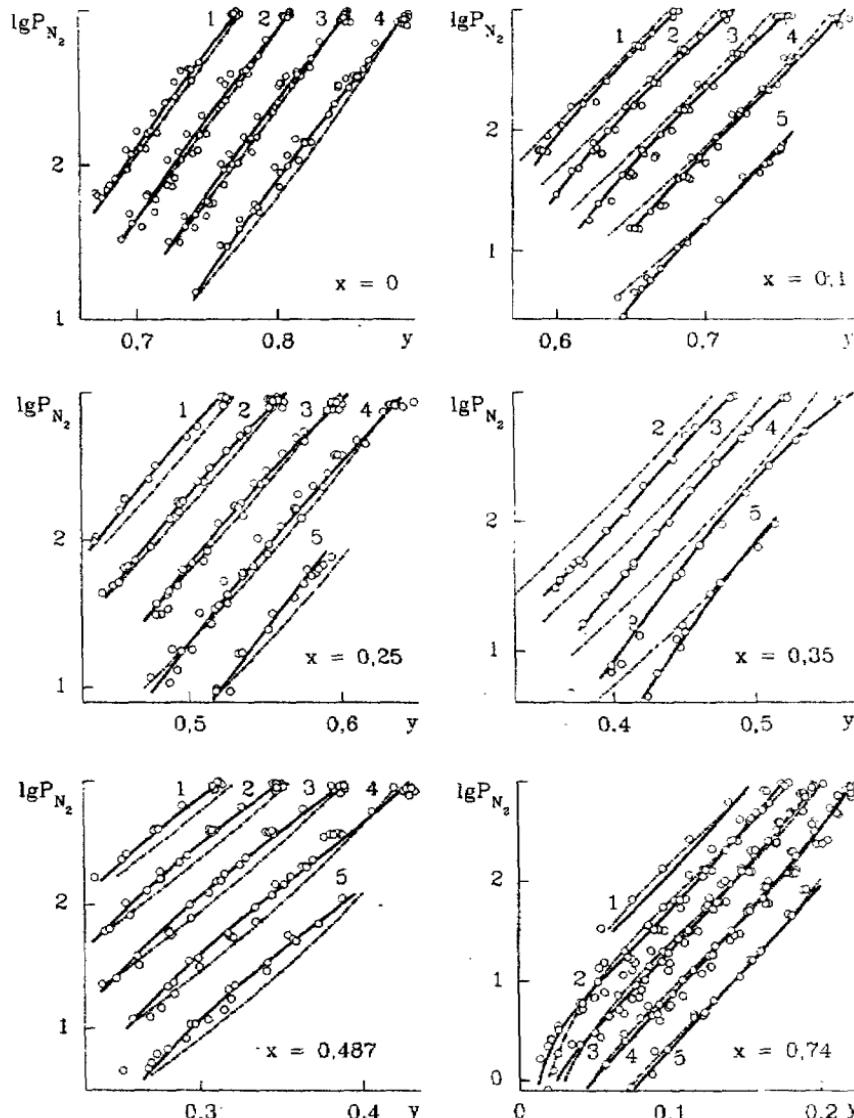


Рис. 4. Зависимости равновесного давления азота (гПа) от состава δ -карбонитрида NbC_xN_y .

Температура: 1973 (1); 1873 (2); 1773 (3); 1673 (4); 1573 К (5)

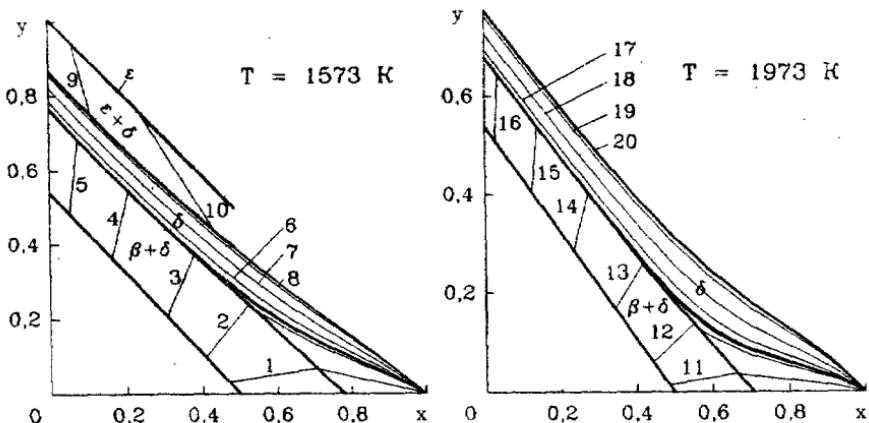


Рис. 5. Изобарно-изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb - C - N.

P_{N_2} , ГПа: 0,5 (1); 4 (2); 5,3 (3); 5,9 (4); 6,1 (5); 10 (6);
 25 (7); 65 (8); 90 (9); 95 (10); 6 (11); 40 (12);
 54 (13); 59 (14); 62 (15); 64 (16); 100 (17);
 250 (18); 700 (19); 1013 (20)

и $x = 0,74$ и менее удачно в области концентраций $0,3 < x < 0,7$.

Это объясняется тем, что зависимость энергии смешения Q_{11} от содержания NbC в растворе имеет, по-видимому, более сложный вид, чем соотношение (10).

Условия существования исследованных карбонитридов ниобия можно выразить в форме диаграммы состояния P_{N_2} - x - y - T . Изобарно-изотермические сечения такой диаграммы при общем давлении 1 атм (1013 ГПа) и температурах 1573 К и 1973 К представлены на рис. 5. Сечения, построенные для температур 1673, 1773, 1873 К, аналогичны по виду сечению для 1973 К.

Как видно из рис. 5, значительную часть исследованного фазового пространства диаграммы состояния системы Nb - C - N занимает область гомогенности δ -фазы, положение которой с повышением температуры смещается в сторону больших содержаний ниобия. С низкоазотной стороны δ -фаза сопряжена с β -фазой. При высоких концентрациях азота и температурах выше 1573 К область гомогенности δ -фазы в соответствии с выбранным стандартным состоянием ограничивается составами, отвечающими равновесию ее с азотом при $P_{N_2} = 1013$ ГПа.

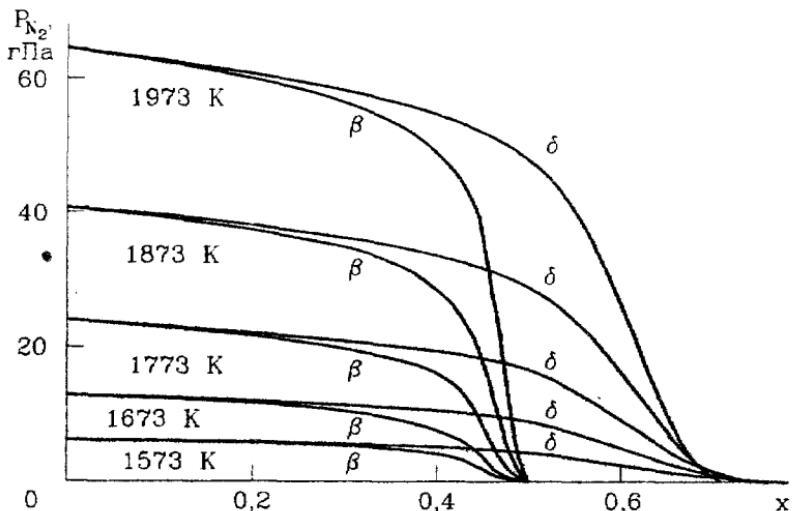


Рис. 6. Зависимости давления азота от состава равновесных β -карбонитрида ниобия (кривые β) и δ -карбонитрида ниобия (кривые δ)

При температуре 1573 К богатая азотом δ -фаза находится в равновесии с ϵ -карбонитридом ниобия. Координаты этой границы δ -фазы оценили по изломам на зависимостях $\lg P_{N_2}$ от x , рис. 3. Изобары азота, проведенные в области гомогенности δ -фазы, рассчитаны по уравнению (19). При определении составов низкоазотной границы δ -фазы использовали установленные нами зависимости давления азота от содержания углерода в находящихся в равновесии β и δ карбонитридах (рис. 6) и уравнение (19).

Координаты границы β -фазы, находящейся в равновесии с δ -карбонитридом ниобия, определить непосредственно из опытных изотерм затруднительно. На основании литературных данных было принято, что граница β -карбонитрида представляет прямую, соединяющую составы $NbC_{0,5}$ и $NbN_{0,539}$, и ее положение не меняется с температурой. Из положения конод в двухфазной $\beta + \delta$ области следует, что β -фаза более бедна по содержанию углерода по сравнению с равновесной ей δ -фазой. Эти различия наиболее существенны при высоких содержаниях углерода. При низких концентрациях углерода составы равновесных β и δ -фаз отличаются, главным образом, по содержанию азота.

Фаза ϵ образуется при низких температурах и высоких давлениях азота в системе. Область гомогенности её очень узкая и в масш-

табе диаграммы рис. 5 может быть представлена только линией. При $x = 0,74$ ϵ -фаза не была получена: либо она при таком содержании углерода не существует, либо превращение δ -фазы в ϵ -фазу при высоких содержаниях углерода и низких температурах протекает крайне медленно. Давление газота над ϵ -карбонитридом ниобия, находящимся в равновесии с δ -фазой, понижается с увеличением содержания углерода и гораздо быстрее, чем для δ -фазы. Это отражается на диаграмме состояния рис. 5 положением конод в двухфазной области равновесия ϵ и δ фаз.

Из условия равновесия β и δ -фаз была рассчитана активность NbN в δ -карбонитриде, находящемся в равновесии с β -фазой. Эти данные были использованы для определения параметров Q_{22} и a_{11}^{23} уравнения (12):

$$\frac{Q_{22}}{2,303RT} = 6,324 - \frac{5956}{T}, \quad \frac{a_{11}^{23}}{2,303RT} = 9,548 - \frac{12475}{T} \quad (21)$$

и расчета активностей NbC и NbN в δ -карбонитриде ниобия любого состава. Для примера на рис. 7 представлены графики, показывающие как меняются активности NbN и NbC вдоль богатой металлом границы δ -фазы при различных температурах. Рис. 8 иллюстрируют положение линий изоактивностей NbN и NbC в области гомогенности δ -фазы при температуре 1773 К.

Используя зависимости активностей NbN и NbC от состава δ -карбонитрида ниобия и температуры, а также литературные данные о свободных энергиях образования δ -NbC (уравнение (3)) и δ -NbN

$$\Delta G_{NbN}^{\circ} = -140213 + 42,78T, \text{ Дж/моль}, \quad (22)$$

получили следующее уравнение для свободной энергии Гиббса образования δ -карбонитрида ниобия:

$$\begin{aligned} \Delta G_{NbC_{x,y}}^{\circ} &= 2,303RT \left[y^2 \frac{1-x-y}{2(1-x)^2} \left(A_3 + \frac{A_4}{T} \right) + \frac{y^2-y}{4} \left(A_5 + \frac{A_6}{T} \right) + \right. \\ &\quad + \frac{x^2}{2(x+y)} \left(A_7 + \frac{A_8}{T} \right) + \frac{xy}{2} \left(A_9 + \frac{A_{10}}{T} \right) + \frac{x^2y}{2} \left(A_{11} + \frac{A_{12}}{T} \right) + \\ &\quad + (x^2 - x) \left[6,324 - \frac{5956}{T} \right] - (x^3 - x^2) \left[9,548 - \frac{12475}{T} \right] + ylg y + \\ &\quad \left. + xlg x + (1-x-y)lg(1-x-y) \right] + y(42,78T - 140213) + \\ &\quad + x(-143524 + 70,74T + 9,91 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,952 \cdot 10^{-6}T^3 + \\ &\quad + 1,897 \cdot 10^{-10}T^4 - 255950/T - 9,65TlnT), \text{ Дж/моль}. \quad (23) \end{aligned}$$

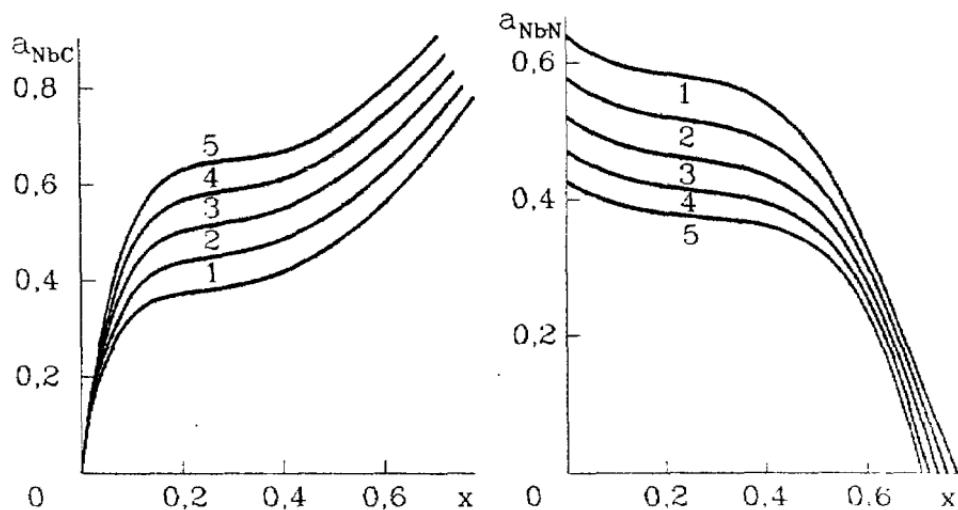


Рис. 7. Изменение активностей NbC и NbN вдоль низкоазотной границы $\delta\text{-Nb}_x\text{N}_y$:

1 – 1573; 2 – 1673; 3 – 1773; 4 – 1873; 5 – 1973 К

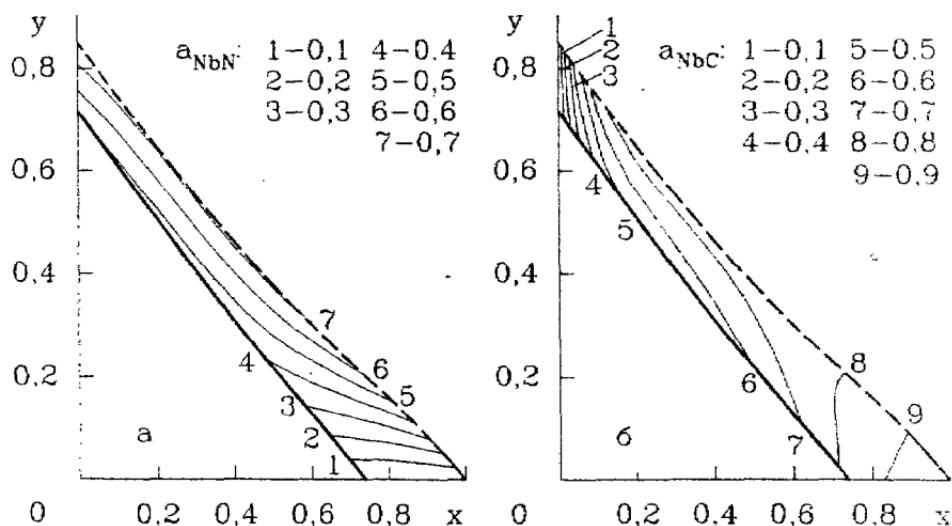


Рис. 8. Изоактивности NbN (а) и NbC (б) в области гомогенности $\delta\text{-Nb}_x\text{N}_y$ при 1773 К:

— граница области гомогенности;
— изобара давления азота 1000 гПа

ВЫВОДЫ

1. Проанализированы литературные данные по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам соединений в системах Nb - C, Nb - N и Nb - C - N. Имеющиеся в литературе сведения по равновесию с азотом нитридов и карбонитридов ниобия недостаточны и противоречивы. Сведения о диаграмме состояния системы Nb - C - N весьма ограничены и не содержат информации о равновесных давлениях азота.

2. В результате анализа и обработки литературной информации получены простые и хорошо согласующиеся с опытными данными уравнения зависимостей теплосодержания и теплоемкости монокарбида ниобия от его состава и температуры. С использованием этих уравнений и справочных данных по термодинамическим характеристикам Nb, C, $NbC_{0,995}$ и $NbC_{0,98}$ получены выражения для энергий Гиббса образования карбидов $NbC_{0,98}$ и NbC.

3. Изготовлена термогравиметрическая установка, которая позволяет изучать взаимодействие исследуемого вещества с азотом в интервале давлений $2...10^5$ Па и температурах до 2100 К. Система очистки азота от примесей обеспечивает снижение содержания кислорода в газе до 10^{-20} об.% и непрерывный контроль его чистоты. Измерение изменения массы в 10^{-5} г дает возможность с высокой точностью определить состав образца.

4. Термогравиметрическим методом в интервале давлений 0,2...1000 гПа при температурах 1573, 1673, 1773, 1873, 1973 К изучено равновесие с азотом карбонитридов ниобия NbC_xN_y с содержанием углерода $x = 0; 0,1; 0,25; 0,35; 0,487; 0,74; 0,76$. Проведен рентгеновский фазовый анализ закаленных образцов.

Установлено, что при температурах 1673...1973 К и содержании азота в карбонитриде $y < 0,5 - x$ в равновесии с газом находится β -фаза, при $y > 0,7 - x$ - δ -фаза, а при $0,5 - x < y < 0,7 - x$ - смесь β и δ -фаз. При температуре 1573 К в карбонитридах ниобия с содержанием углерода $x = 0,1; 0,25; 0,35; 0,487$ кроме β и δ -фаз в равновесии с азотом может находиться ϵ -фаза ($y = 1 - x$) или смесь δ и ϵ -фаз ($0,85 - x < y < 1 - x$).

Изменение давления азота при постоянной температуре по разному влияет на состав гомогенных фаз: заметно - на состав δ -фазы, слабо - на состав β -фазы и практически не влияет на состав ϵ -фазы. С увеличением содержания углерода в карбонитриде при не-

изменном содержании азота равновесное давление азота существенно возрастает. Это приводит к тому, что карбонитридная фаза любого состава оказывается стабильной в том же интервале давлений, что и аналогичная фаза системы Nb - N.

Кубический δ -Nb_xC_yN_z и гексагональная β -фаза являются соединениями переменного состава, имеющими обширные области гомогенности. С повышением температуры β и δ -фазы обогащаются ниобием. Фаза ε имеет очень узкую область гомогенности и существует при температурах ниже 1673 К и давлениях азота выше ~100 ГПа.

В исследованных условиях в системе Nb - C - N не обнаружена фаза γ , состав и свойства которой обсуждаются в литературе.

5. Предложена термодинамическая модель δ -карбонитрида ниobia. Карбонитрид считали твердым субрегулярным ионным раствором с комплексной катионной и дефектной анионной подрешетками. За компоненты раствора выбрали Nb, NbN и NbC. Полагали, что тепловой эффект смешения при образования раствора из компонентов обусловлен тем, что энергии взаимодействия катионов ниobia с разными анионами различаются и зависят от их ближайшего окружения, а также от того, что анионы, занимающие соседние узлы анионной подрешетки, взаимодействуют друг с другом. При расчете энтропии смешения не учитывали перестановки разновалентных катионов по узлам катионной подрешетки, так как виртуальный электронный обмен между катионами делает их термодинамически неразличимыми.

Предложенная термодинамическая модель δ -карбонитрида ниobia позволила найти зависимость, связывающую равновесное давление азота, температуру и состав карбонитрида, удовлетворительно согласующуюся с опытными данными.

6. Построены изобарно-изотермические сечения диаграммы состояния системы Nb - C - N при давлении азота 1013 ГПа и температурах 1573, 1673, 1773, 1873, 1973 К. Определены концентрационные границы областей существования δ , $\beta + \delta$ фаз, а для температуры 1573 К - также ε и $\delta + \varepsilon$ фаз.

Положение δ -области на диаграмме зависит от температуры: с повышением температуры ее границы смещаются в сторону больших содержаний ниobia. Изобары азота в этой области при содержаниях углерода $x < 0,5$ почти параллельны друг другу и низкоазотной границе фазы, а при $x > 0,5$ сближаются и стремятся к точке, отвечающей составу NbC.

Из положения конод в двухфазных областях $\beta + \delta$ и $\delta + \varepsilon$ сле-

дует, что β и ε -фазы любого граничного состава более бедны по содержанию углерода, чем равновесная им δ -фаза.

7. Получены соотношения, позволяющие рассчитать активности компонентов δ -карбонитрида ниобия в исследованном интервале температур и составов. Показано как меняется активность NbC и NbN вдоль низкоазотной границы δ -фазы и внутри области гомогенности.

8. Определена зависимость свободной энергии Гиббса образования δ -карбонитрида ниобия от его состава и температуры.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Жихарев В.М., Судариков М.В., Бобышева Г.А. Исследование равновесия карбонитридов ниобия с азотом // Вопросы производства и обработки стали: Тематич. сб. науч. тр. - Челябинск: ЧИИ, 1983. - С. 10 - 11.

2. Судариков М.В., Жихарев В.М., Резаева О.В. Термодинамические свойства карбонитрида ниобия // Вопросы производства и обработки стали: Тематич. сб. науч. тр. - Челябинск: ЧИИ, 1985. - С. 9 - 21.

3. Фазовые и химические равновесия в системе ниобий - углерод - азот в областях существования карбонитридов / М.В. Судариков, В.М. Жихарев, И.А. Выдрина, С.В. Токарева // Вопросы производства и обработки стали: Тематич. сб. науч. тр. - Челябинск: ЧИИ, 1987. - С. 73 - 75.

4. Судариков М.В., Жихарев В.М. Исследование р - Т - х-диаграммы карбид-нитрида ниобия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1988. - Т. 24, №2. - С. 239 - 242.

5. Судариков М.В., Жихарев В.М., Лыкасов А.А. Термодинамическая модель кубического карбонитрида ниобия // Высокотемпературные расплавы. - Челябинск: ЧГТУ, 1995. - №1. - С. 143 - 148.

6. Судариков М.В., Жихарев В.М., Лыкасов А.А. Условия существования карбонитридов ниобия при температурах 1570 - 1970 К // Физико-химические основы металлургических процессов: Сб. науч. тр. - Челябинск: ЧГТУ, 1995. - С. 162 - 172.

7. Судариков М.В., Жихарев В.М., Лыкасов А.А. Условия равновесия кубического карбонитрида ниобия с азотом // Неорган. материалы. - 1996. - Т. 32, №6. - С. 567 - 570.

Издательство Челябинского
государственного технического университета

ИР № 020364 от 20.01.92. Подписано в печать 16.12.96. Формат
60x84 1/16. Печать офсетная. Усл. лист. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1.
Тираж 100 экз. Заказ 312/611.

УСП издательства. 454080, г.Челябинск, пр. им.В.И.Ленина, 76.