

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСИМАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР ПРОЦЕССОВ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов

(Черноголовка)

В работе [1] методом термодинамики горения проведен анализ максимальных адиабатических температур $T_{ад}$, характеризующих процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). В данной работе предпринята попытка экспериментального определения термоэлектрическим методом реальных температур СВС-процессов и проведено сравнение с результатами термодинамического расчета [1].

Методика эксперимента

При выборе методики наибольшее внимание обращают на такие характеристики, как простота и надежность, быстрдействие, стабильность, широкие пределы измеряемых температур, небольшая погрешность. Для исследования СВС-процессов одним из приемлемых методов можно считать термоэлектрический, так как он хорошо удовлетворяет перечисленным выше требованиям.

Толщина термопар может быть соизмерима с размерами исходных частиц, а теплопроводность незначительно отличается от теплопроводности исследуемых систем, поэтому термическая инерция термопар мала, что может обеспечивать разрешение исследуемых процессов во времени. Действительно, при сравнении времени релаксации термопары

$$\tau_p \approx \sim r^2/a$$

(r — радиус термопары, a — ее температуропроводность) со временем горения

$$\tau_r \sim l/u$$

(l — ширина зоны горения, u — скорость горения) видно, что даже при больших скоростях горения (~ 10 см/с) и достаточно узких зонах (~ 10 мкм) время релаксации термопар диаметром 50—10 мкм меньше времени реакции. В данной работе ставилась более простая задача: определение максимальных температур горения. Высокая электропроводность исследуемых систем (как исходных, так и конечных продуктов) значительно занижает значения максимальных температур при использовании впрессованных в образец термопар независимо от их форм (рис. 1). Наиболее эффективным оказалось расположение термопары «углом», при этом спай термопары вводился в канал, высверленный в нижнем торце образца, вплоть до касания с верхним концом канала. Длина канала равнялась половине длины образца. Теплопотери в концы термопары несущественны из-за высоких скоростей горения и возможности достижения адиабатических условий.

Для выбора условий, обеспечивающих адиабатичность горения, в работе исследовалась зависимость температуры от диаметра образцов (рис. 2). Видно, что для всех систем с увеличением диаметра наблюдается рост температуры с насыщением. Для медленногорящей системы (Mo—V) температура становится постоянной при диаметре образцов ~ 25 —30 мм, для более высокотемпературных и быстрогоря-

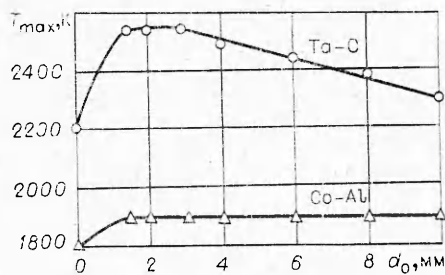


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры от диаметра высверленного в образце отверстия. Диаметр образцов 25 мм. Точке 0 отвечает случай пресованной в образец термопары.

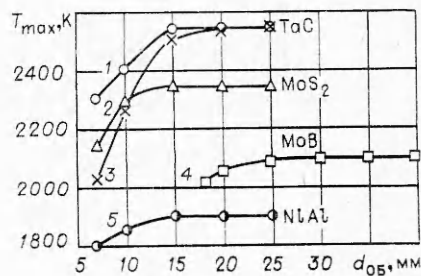


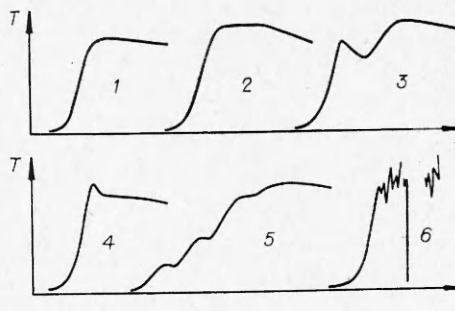
Рис. 2. Зависимость максимальной температуры от диаметра образцов для различных смесей.
 d_0 , мм: 1, 2, 4, 5 — 1,5, 3 — 3.

щих — при диаметре ~ 15 мм. Таким образом, адиабатические условия реализуются в большинстве случаев при $d_0 = 15-20$ мм. Необходимо отметить, что отношение диаметра образца к диаметру высверленного отверстия ($d_{об}/d_0$) также играет определенную роль. Как видно из рис. 1, увеличение отношения $d_{об}/d_0$ (при горении тантала с углеродом) ведет к росту регистрируемой температуры, и максимальной температуре отвечают значения $d_{об}/d_0 = 8-16$. На малых диаметрах образцов наблюдается более сильная зависимость T_{max} от $d_{об}/d_0$. Так, при $d_{об}/d_0 = 2,5$ в случае горения образцов диаметром 25 мм (см. рис. 1, $d_0 = 10$ мм) $T_{max} = 2300$ К, в случае горения образцов диаметром 7 мм (см. рис. 2, нижняя кривая для Ta—C) $T_{max} = 2030$ К. Максимальная температура может зависеть не только от перечисленных факторов, но и от различных фазовых превращений, таких как плавление, испарение, диссоциация исходных, промежуточных или конечных продуктов. Подобный случай наблюдается при горении кобальта с алюминием (см. рис. 1). Максимальная температура горения лимитируется температурой плавления продукта и достигает ее независимо от $d_{об}/d_0$.

В работах [2, 3] исследовалась стабильность вольфрам-рениевых термопар в различных средах при разной температуре и различных временах выдержки. Результаты работ показывают, что изолированные термопары в течение короткого времени (до 15 с) обладают высокой стабильностью вплоть до $2300-2500^\circ\text{C}$. В данной работе проведен лишь предварительный анализ стабильности термопар в условиях горения. При измерении температур на системе Ta—C было проведено несколько последовательных опытов с одной термопарой. Оказалось, что значения полученных температур различаются на $30-40^\circ$, что находится в пределах ошибки методики. Кроме того, после опытов на системах Ta—Se, Mo—S, Ta—C, Ti—Si, W—S, W—Se проводился микроструктурный анализ термопар. Изменений в структуре по сечению термопар не наблюдалось. Микротвердость всегда находилась в пределах $450-600$ кг/мм² и не отличалась от исходной [4]. Однако в случае более высокотемпературных систем (Ti—C, Zr—C, Ti—B, Hf—C) наблюдается разрушение термопар, причины которого не выяснены. Таким образом, опыты показали, что термопары ВР 5/20 хорошо работают до температур $2300-2500^\circ\text{C}$. Применение покрытий, по-видимому, повысит пределы измерений, однако оно затруднено выбором материала и сложной техникой нанесения тонких и прочных пленок.

Погрешность измерений определялась с помощью реперных точек. В качестве реперных точек были выбраны системы, при горении которых достигается температура плавления конечного продукта, причем в волне горения происходит полное превращение вещества [5] и конечный продукт получается однофазным. При этом термограммы име-

Рис. 3. Типичные осциллограммы для различных случаев горения.



ют характерный горизонтальный участок, отвечающий точке плавления конечного продукта. Разницу между измеренными температурами (в нескольких параллельных опытах) и известной температурой плавления конечного продукта можно считать ошибкой измерения. Эксперименты, проведенные на системе Ni—Al, показали, что ошибка метода не превышает 1—1,5%.

Многообразие исследуемых в данной работе систем, горящих в самых различных условиях, приводит к тому, что внешний вид термограмм может существенно отличаться. На рис. 3 представлены типичные термограммы, полученные в различных опытах: 1—стационарное горение при $T_{\max} < T_{\text{пл}}$, температура определяется по наибольшему отклонению следа; 2—стационарное горение при $T_{\max} = T_{\text{пл}}$, температура определяется аналогично первому случаю; 3—стационарное горение системы Ta—C, термопара вводилась в отверстие большого диаметра (10 мм), температура определялась по наибольшему отклонению следа; 4—автоколебательное горение с большой частотой колебаний, наличие пика, по-видимому, можно объяснить «избытком энтальпии» на границе вещество—газ; в этом случае максимальная температура определяется не по пику, а по наибольшему отклонению за пиком; 5—автоколебательное горение с малой частотой колебаний, температура определяется по наибольшему отклонению за пиками; 6—разрушение термопары, определение температуры затруднено.

В работе использовались порошки различных металлов, неметаллов и окислов металлов чистотой не менее 99% (исключение составлял бор чистотой не менее 97%). Размер частиц порошков не превышал 100 мкм. Порошки в определенных концентрациях (отвечающих образованию стехиометрических соединений) перемешивались в течение 8—10 ч в фарфоровых барабанах. Из смесей прессовались таблетки различных диаметров до относительной плотности 0,5—0,6. Опыты проводились в бомбе постоянного давления в среде аргона или азота при различных давлениях.

В качестве термодатчиков использовалась термопара ВР 5/20, термоэлектрические характеристики которой достаточно хорошо изучены вплоть до температур плавления [6—8]. В качестве термоприемника применялся шлейфный осциллограф Н-107 со шлейфом М-004-0,3. В цепи термопара—осциллограф устанавливался промежуточный усилитель. Перед каждым опытом проводилась градуировка шлейфа с помощью потенциометра ПП-63.

Результаты экспериментов

В табл. 1 приведены расчетные и экспериментально найденные максимальные температуры горения систем, образующих бориды, а также температура плавления боридов. При определении температур горения составов Ti+В, Ti+2В был применен метод, позволяющий приближенно судить о значениях температур. Метод заключается в следующем. Как отмечалось выше, незащищенные термопары хорошо работают лишь до температур 2300—2500°C. Температуры горения со-

Таблица 1

Реакция ($P_{Ar}=1$ атм)	$d_{об}$, мм	$T_{пл}$, К	$T_{ад}$, К (расчет)	$T_{мах}$, К (эксперимент)
$Ti+B \rightarrow TiB$	20	2500	3350*	2500***
$Ti+2B \rightarrow TiB_2$	20	3190	3190**	3190***
$Nb+2B \rightarrow NbB_2$	20	3270	2400	2700
$Hf+2B \rightarrow HfB_2$	20	3520	3520**	3000
$Ta+B \rightarrow TaB$	20	3360	—	2700
$Ta+2B \rightarrow TaB_2$	20,30	3370	2700	2300
$Mo+B \rightarrow MoB$	30,40	2820	1800	2100
$1/2V_2O_5+11/3B \rightarrow VB_2+5/6B_2O_3$	20,	2400	2700*	2370
$1/2Cr_2O_3+3B \rightarrow CrB_2+1/2B_2O_3$	30,40	2150	1900	1600
$2MoO_3+5B \rightarrow Mo_2B+2B_2O_3$	20	2000	3000*	2000
$1/2Fe_2O_3+2B \rightarrow FeB+1/2B_2O_3$	20	1550	2400	1650
$MoO_3+10Mo+24B \rightarrow 11MoB_2+B_2O_3$	30	2100	2200*	2000
$ZrO_2+B_2O_3+10/3Al \rightarrow ZrB_2+5/3Al_2O_3$	20	—	2400	2270
$1/2Fe_2O_3+2Fe+4B \rightarrow 3FeB+1/2B_2O_3$	20	1550	1800*	1540

* Без учета теплоты плавления продукта.

** С учетом теплоты плавления продукта.

*** Экстраполяция вплоть до температур плавления продукта.

ставов $Ti+B$, $Ti+2B$ более высокие, и термодары разрушаются. Для понижения температуры горения исходные смеси разбавлялись: в первом случае титаном, а во втором — конечным продуктом (TiB_2) в различных концентрациях. На рис. 4 показаны зависимости температуры горения от концентрации разбавителя. Если считать, что теплоемкость систем в данном температурном интервале меняется слабо, то линейная экстраполяция полученных точек даст значения температур горения стехиометрических составов, которые равны соответственно 2500 К для TiB и 3200 К для TiB_2 . Погрешность такой экстраполяции значительно превышает погрешность непосредственного измерения и составляет 5—7%.

В табл. 2 представлены результаты измерения температур при образовании некоторых интерметаллидов и силицидов. Для осуществления первых трех реакций применялся предварительный нагрев исход-

Таблица 2

Реакция ($P_{Ar}=1$ атм)	$d_{об}$, мм	$T_{пл}$, К	$T_{нач}$, К	$T_{ад}$, К (расчет)	$T_{мах}$, К (эксперимент)
$Nb+3Al \rightarrow NbAl_3$	15	1920	1100	—	1920
$5Nb+3Ge \rightarrow Nb_5Ge_3$	15	2250	870	—	2250
$Nb+2Ge \rightarrow NbGe_2$	15	1800	870	—	1800
$Ni+Al \rightarrow NiAl$	20	1910	298	1910**	1910
$Co+Al \rightarrow CoAl$	20	1900	298	1900**	1880
$Ti+Si \rightarrow TiSi$	20	2190	298	2000	1850
$2Zr+Si \rightarrow Zr_2Si$	20	2490	298	2600*	1920
$Zr+Si \rightarrow ZrSi$	20	2420	298	2700*	2380
$Zr+2Si \rightarrow ZrSi_2$	20	1950	298	2100*	1950
$Nb+2Si \rightarrow NbSi_2$	20	2420	298	1900	1880
$Ti+2Si \rightarrow TiSi_2$	20	2470	298	1800	1770
$Mo+2Si \rightarrow MoSi_2$	20,30	2360	298	1900	1920
$5Ti+3Si \rightarrow Ti_5Si_3$	30,40	2390	298	2500*	2350

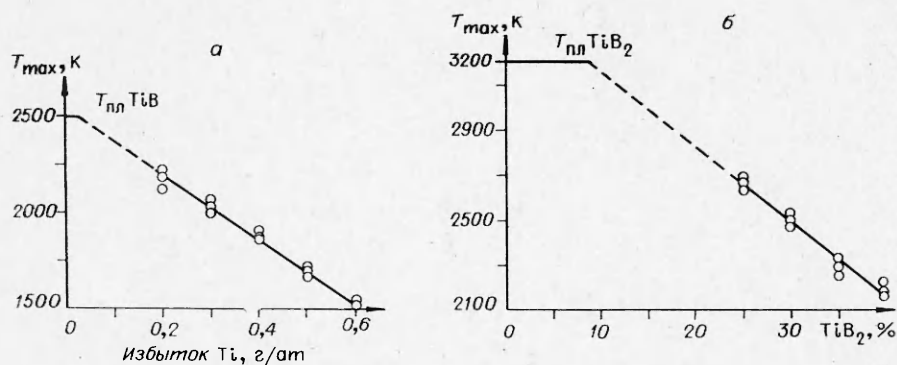


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры от концентрации разбавителя.
а) Ti в смеси Ti+B б) TiB_2 в смеси Ti+2B.

ных образцов в электрической печи сопротивления, связанный с тем, что в обычных условиях эти смеси не воспламенялись.

В табл. 3 представлены результаты измерения температур при горении систем, образующих халькогениды ($d_{об}=20$ мм). Для большинства реакций расчет температур горения не проведен из-за отсутствия термодинамических данных. Исключение составляет реакция образования MoS_2 . В табл. 4 приведены расчетные и экспериментально найденные максимальные температуры горения систем, образующих карбиды и нитриды. Для осуществления реакции $Nb+C \rightarrow NbC$ применялось поджатие образцов [9].

Обсуждение результатов

В табл. 5 проводится сравнение расчетных [1] и экспериментально найденных температур. Видно, что для большого количества систем наблюдается хорошее соответствие T_{max} и $T_{ад}$ ($\Delta T=20-50^\circ$ лежат в пределах ошибки методики). Однако есть и значительные отклонения экспериментально найденных температур как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения. Можно было предположить, что некоторое понижение температур связано с недогоранием исходных реагентов. В данной работе анализ продуктов специально не проводился, однако в работах [10-12] отмечается, что для большинства систем уровень недогорания для достаточно больших образцов ($d \sim 20$ мм) слишком мал, чтобы привести к существенному понижению температуры (не более $50-100^\circ$). Таким образом, большие расхождения скорее всего связаны с недостаточно точным расчетом температур.

Таблица 3

Реакция ($p_{At}=80$ атм)	$T_{пл}$, К	$T_{ад}$, К (расчет)	T_{max} , К (эксперимент)
$Mo+2Se \rightarrow MoSe_2$	—	—	2300
$W+2Se \rightarrow WSe_2$	—	—	2000
$Nb+2Se \rightarrow NbSe_2$	—	—	2100
$Ta+2Se \rightarrow TaSe_2$	—	—	2000
$Mo+2S \rightarrow MoS_2$	2380	2900*	2350
$W+2S \rightarrow WS_2$	—	—	Не менее 2700
$Nb+2S \rightarrow NbS_2$	—	—	2100
$Ta+2S \rightarrow TaS_2$	—	—	2800

Таблица 4

Реакция	$d_{об}$, мм	$T_{пл}$, К	$T_{ад}$, К (расчет)	T_{max} , К (эксперимент)
Hf+C→HfC	20	3900	3900**	Не менее 3000
Nb+C→NbC	20	3750	2800	2650
2Ta+C→Ta ₂ C	20	3770	2600	2550
Ta+C→TaC	20	4270	2700	2550
Nb+1/2N ₂ →NbN	10	2740	3500*	2600
Nb+1/2N ₂ →NbN	20	2740	3500*	2800
Ta+1/2N ₂ →TaN	15	3360	3360**	2380
Ta+1/2N ₂ →TaN	Засыпка	3360	3360**	2500

Интересны результаты по измерению температур при горении тантала в азоте. Тантал горит в азоте при температурах значительно ниже расчетных. Такое отклонение связано скорее всего со сложностью механизма горения. Так, в работе [13] показано, что при горении тантала в азоте наблюдается поверхностное горение с образованием промежуточной фазы Ta₂N, расчетная температура образования которой равна 3000 К. В действительности такая температура не достигается. Фаза TaN образуется при догорании, причем времена доазотирования настолько велики, что тепло успевает рассасываться (не достигаются адиабатические условия при образовании фазы TaN, что приводит к занижению температуры).

Следует отметить, что расчетные температуры [1] в некоторых случаях ($T_{ад} > T_{пл}$) приведены без учета плавления конечного продукта. Так как теплоты плавления систем достаточно велики, температуры горения, как правило, не превышают температур плавления конечных продуктов, поэтому экспериментальные температуры можно сравнивать с температурами плавления. В случае полного расплавления конечного продукта измеренная температура может превышать температуру плавления конечного продукта (реакция образования FeV из окислов).

Таким образом, в работе показана возможность определения максимальных температур СВС-процессов при помощи вольфрам-рениевых термомпар при $T_{max} \leq 2800$ К. Экспериментально определены T_{max} при образовании некоторых боридов, карбидов, силицидов, халькогенидов, нитридов и интерметаллидов. Показано также, что для большого коли-

Таблица 5

Результат сравнения	Соединения
Расхождение между T_{max} и $T_{ад}$ в пределах ошибки измерения	TiB ₂ , TaC, Ta ₂ C, NiAl, CoAl, NbSi ₂ , MoSi ₂ , TiSi ₂ , Ti ₅ Si ₃
Расхождение между T_{max} и $T_{ад}$ превышает ошибку измерения	$T_{max} > T_{ад}$ NbB ₂ (+300°), MoB(+300°), Zr ₂ Si(-580°), TaB ₂ (-400°), CrB ₂ (-300°), $T_{max} < T_{ад}$ TaN(-860°), HfB ₂ (-500°), TiSi(-150°), NbC(-150°), ZrB ₂ (-130°)
$T_{ад}$ строго не определена, так как неизвестна теплота плавления продукта, T_{max} близка $T_{пл}$	NoB ₂ , Mo ₃ B, NbN, ZrSi ₂ , TiB, VB ₂ , FeB, MoS ₂
Сравнение T_{max} с $T_{ад}$ не проводилось, так как нет данных по $T_{ад}$	WSe ₂ , NbSe ₃ , TaSe ₂ , MoSe ₂ , WS ₂ , TaS ₂ , NbS ₂ , Nb ₃ Ge ₃ , NbGe ₂ , NbAl ₃ , TaB

чества случаев имеет место хорошее соответствие измеренных значений T_{\max} с расчетно-термодинамическими $T_{\text{ад}}$. Обсуждены возможные причины несоответствия T_{\max} и $T_{\text{ад}}$, которые имеют место для некоторых систем.

Поступила в редакцию 24/IX 1975,
после доработки — 26/XII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Препринт. Черноголовка, 1975.
2. С. К. Данишевский и др.— В сб.: Рений. М., «Наука», 1964.
3. N. R. Nadler, C. P. Kemper. Rev. Scient Instrum., 1961, 32, 65.
4. Е. М. Савицкий, М. А. Тылкина, К. Б. Поварова. Сплавы рения. М., «Наука», 1965.
5. Ю. С. Найбороденко. Канд. дис. Томск, ТГУ им. В.В. Куйбышева, 1974.
6. С. К. Данишевский.— В сб.: Рений. Изд-во АН СССР, 1964.
7. С. К. Данишевский и др. Приборы и средства автоматизации, № 2. ЦИНТИЭлектропром, 1962.
8. Г. Б. Лапп, Д. И. Попова.— В сб.: Рений. М., «Наука», 1964.
9. В. М. Мартыненко, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
10. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Отчет ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1970.
11. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Горение пористых металлических порошков в газобразном азоте. Отчет ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1971.
12. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В кн.: Металлотермические процессы в химии и металлургии. Новосибирск, «Наука», 1971.
13. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.

КОРРЕКТНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ БЫСТРЫХ ГАЗОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ ДИФфуЗИОННЫХ ПЛАМЕН

В. А. Кузнецов, А. В. Крестинин, О. Е. Каширенинов

(Черноголовка)

Одно из основных достоинств температурного варианта метода диффузионных пламен [1, 2]— простота вычисления константы скорости реакций. Однако эта простота достигается лишь ценой выполнения ряда условий и учета различных факторов, влияющих на процессы в диффузионном пламени. До последнего времени считалось [3—6], что именно это и определяет в конечном счете достоверность получаемых кинетических констант. Анализ различных аспектов классического метода диффузионных пламен показал [3—6], что главными условиями корректности кинетических экспериментов с разбавленными диффузионными пламенами являются:

1) разбавление атмосферного реагента инертным газом, обеспечивающее постоянное коэффициентов переноса по зоне реакции;

2) значительное превышение концентрации атмосферного реагента над концентрацией соплового реагента, обеспечивающее постоянство и равенство концентраций первого в любой точке зоны реакции;