

24. K. Schwetz a. o. J. Less-Common Met., 1972, 26, 99.
25. Г. Л. Гальченко и др. Докл. АН СССР, 1966, 170, 132.
26. Р. Киффер, Ф. Бенезовский. Твердые материалы. М., «Металлургия», 1968.
27. У. Д. Верятин и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М., Атомиздат, 1965.
28. А. С. Болгар, А. Г. Турганин, В. В. Фесенко. Термодинамические свойства карбидов. Киев. «Наукова думка», 1973.
29. Л. А. Резницкий. ЖФХ, 1966, 1, 134.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИОБИЯ С КИСЛОРОДОМ

Ю. М. Григорьев, А. А. Саркисян

(Черноголовка)

При взаимодействии переходных металлов IV и V групп с кислородом образуется широкий спектр продуктов реакции, что приводит к сложным кинетическим закономерностям окисления этих металлов. Кинетика и механизм окисления Nb были предметом изучения в ряде работ (см., например, [1, 2]). Однако подобные исследования (на основе гравиметрических и волюмометрических измерений) проводились лишь в низкотемпературной области ($T < 1000^\circ\text{C}$) из-за невозможности осуществления изотермического режима реагирования образцов при печном способе нагрева. При более высоких температурах (до 1200°C) окисление Nb изучалось лишь при пониженных давлениях кислорода ($p < 10^{-1}$ мм рт. ст.). В этом случае величина давления оказывала влияние не только на константу скорости окисления, но и на вид кинетического уравнения.

В настоящей работе для изучения кинетики окисления Nb применен электротермографический метод [3, 4], благодаря чему оказалось возможным проведение кинетических измерений в изотермических условиях при давлении кислорода в 1 атм в интервале температур $1100\text{—}1400^\circ\text{C}$. Кинетическая информация получена при временах реагирования металла с газом $t_p \geq 70$ мс, что позволило проследить за изменением кинетических законов окисления, связанных с эволюцией окисных слоев в условиях высокотемпературных быстропротекающих процессов.

Методика эксперимента

В опытах нити ниобия диаметром 120 мкм и длиной 7 см нагревались за 50—70 мс в потоке кислорода электрическим током до постоянной температуры и выдерживались при ней в течение различного времени. Регулировка температуры нити и определение ее значения осуществлялись по величине интенсивности светового излучения от нити (оптический вариант электротермографической установки [3, 4]). Данная установка ранее [4—6] применялась для изучения кинетики азотирования переходных металлов, продукты реакции которых имеют интегральные излучательные способности, близкие к чистому металлу. При окислении ниобия образуются пористые окисные слои, степень черноты которых значительно выше, чем у металла. Это приводит к необходимости проведения методических уточнений.

Увеличение излучательной способности образца по мере протекания реакции окисления приводит к увеличению лучистых теплотерь в окружающую среду, что должно быть учтено при построении градуировочной зависимости, связывающей величину яркостного сигнала от нити H и температуру T . С этой целью проводились специальные эксперименты, в которых измерялась величина сигнала при различных мощностях, выделяемых на нити, и различных скоростях аргона в зависимости от времени предварительного окисления в кислороде. Измерения показали, что по мере увеличения степени окисления нити ее температура (яркостный сигнал) сначала уменьшается, что связано с возрастанием радиационных теплотерь, а затем не изменяется. При большой скорости обтекания нити потоком уменьшается доля радиационной составляющей в общем тепловом потоке. Этим эффектом можно пренебречь и принимать величину результирующих теплотерь от нити одинаковой для различных этапов окисления. Градуировочная зависимость $H(T)$ построена по схеме [7] для предварительно окисленных нитей и проверена по температурам фазовых переходов в пленке Nb_2O_5 .

Для величины перепада температур вследствие термического сопротивления окисной пленки между непрореагировавшим металлом (температура T_1) и внешней поверхностью окисного слоя T_2 (поддерживается постоянной автоматическим устройством) в квазистационарном приближении нетрудно получить

$$T_1 - T_2 = - \frac{(W + \dot{q}) r_0}{\lambda} \ln \left(1 - \frac{\delta(t)}{r_0} \right). \quad (1)$$

Здесь δ — толщина пленки; r_0 — радиус нити; λ — коэффициент теплопроводности окисного слоя; \dot{q} — скорость химического тепловыделения на границе раздела фаз пленка — металл; W — электрическая мощность, выделяемая на нити. Видно, что по мере роста пленки температура металла и соответственно скорость реакции на межфазной границе увеличиваются. Для оценки величины $\Delta T = T_1 - T_2$, исходя из опытных данных, примем: $W + \dot{q} = 23$ кал/(см²·с), $\lambda = 10^{-2}$ кал/(см·с·град), $\delta = 10$ мкм, $r_0 = 60$ мкм. Тогда величина $\Delta T \approx 3^\circ$. При дальнейшем росте пленки неизотермичность реагирования увеличивается.

В экспериментах изучалась кинетика тепловыделения (по величине электрической мощности, требуемой для поддержания постоянства температуры нити в кислороде), морфология окисных слоев (на основе периодических металлографических исследований), проводились кондуктометрические измерения. Последние, ввиду того, что электрический ток из-за большой пористости окисного слоя и малой его проводимости течет лишь по непрореагировавшему металлу, позволяют найти скорость перемещения границы раздела фаз пленка — металл

$$\Delta r = r_0 - r(t) = r_0 \left(1 - \sqrt{R_0/R_T(t)} \right), \quad (2)$$

где $r(t)$ — текущее значение радиуса проводника (металла); R_0 — величина электросопротивления нити в нагретом состоянии в начальный момент времени; $R_T(t)$ — текущее значение электросопротивления. Рис. 1 иллюстрирует изменение во времени регистрируемых величин.

Результаты экспериментов

Металлографический анализ нитей, подвергнутых окислению различной длительности в интервале температур 1000—1400°C, показал двухслойное строение окисной пленки (рис. 2). Внутренний слой (темного цвета) хорошо сцеплен с металлом. Толщина этого слоя незначи-

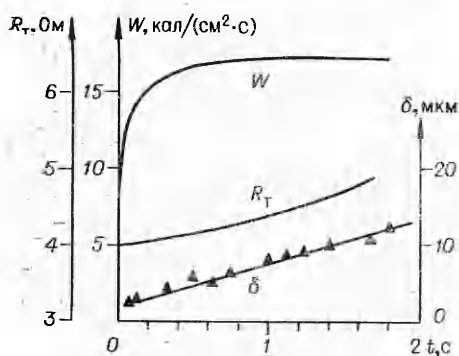


Рис. 1. Зависимость $W(t)$, $R_T(t)$ и $\delta(t)$ при окислении нити Nb в O_2 при $T=1390^\circ C$.

тельна (прослеживается лишь на «косом» шлифе), и его наибольшее значение не превышает 3 мкм. Внешний слой — белая рыхлая пленка пятиоксида ниобия¹. Механические свойства этого слоя зависят от температуры: при $T < 1100^\circ C$ пленка легко рассыпается на мелкий порошок. Для более высоких температур компактность пленки сильно увеличивается, и ее можно снять лишь наждачной бумагой. Характер изменения толщины пленки Nb_2O_5 во времени в изотермических условиях приведен на рис. 1 и описывается линейным законом вида

$$\delta = \delta_0 + K_\delta \cdot t. \quad (3)$$

Температурная зависимость константы K_δ приведена на рис. 3. Обращает на себя внимание уменьшение величины K_δ в интервале температур $1100-1200^\circ C$.

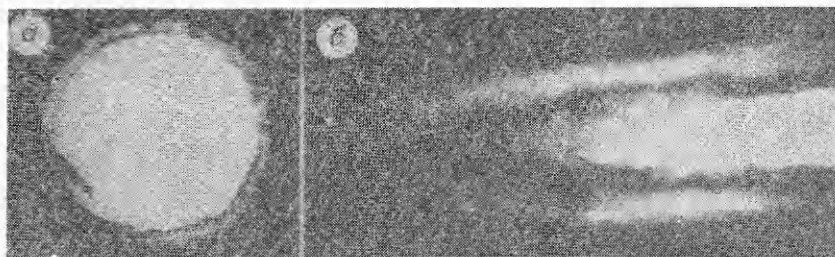


Рис. 2. Поперечный (а) и продольный («косой») (б) шлифы нити Nb, подвергнутой окислению при $T=1390^\circ C$ в течение 2 с (темная зона на рис. 2, б — пленка барьерного окисла), $\times 225$ раз.

Зависимость от времени толщины слоя металла, переходящего в окисел, вычисленная из кондуктометрических данных при различных температурах, иллюстрируется рис. 4. Видно, что через определенный индукционный период устанавливается линейный закон окисления, который на начальных стадиях отличен от линейного. Найденная из этих измерений константа скорости образования пленки Nb_2O_5 для линейного режима монотонно зависит от температуры и описывается уравнением

$$K_\delta = 6 \cdot 10^{-2} \exp(-14500/RT), \text{ см/с.} \quad (4)$$

Сопоставление величины K_δ с результатами металлографических измерений и гравиметрическими данными [8—10] (после пересчета величины K_δ на константу скорости привеса образца K_m) приведено на рис. 3, 5.

Калориметрические измерения. Методология измерения скорости химического тепловыделения \dot{q} электротермографическим методом для изотермических условий основана [3] на измерении электрической мощности W , выделяемой на нити,

$$\dot{q} = W_\infty - W(t), \quad (5)$$

¹ Образование Nb_2O_5 установлено исследованиями в [13] и подтверждено химическим анализом в настоящей работе.

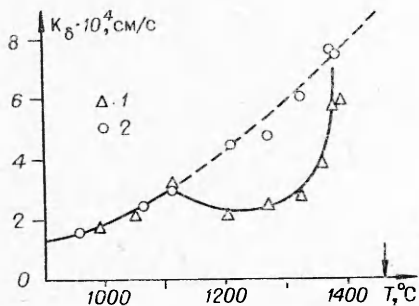


Рис. 3. Зависимость константы линейной скорости роста пленки пятиоксида ниобия от температуры по результатам металлографических (1) и кондуктометрических (2) измерений. Стрелкой отмечена температура плавления Nb_2O_5 .

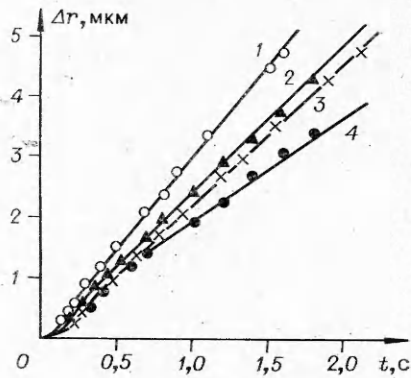
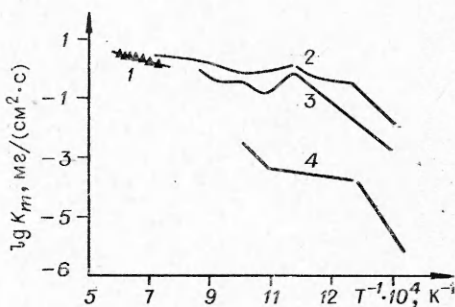


Рис. 4. Зависимость от времени толщины слоя металла, переходящего в окисел, найденная из кондуктометрических измерений при различных температурах.
 $T, ^\circ C$: 1 — 1390, 2 — 1370, 3 — 1320, 4 — 1160.

где W_∞ — мощность результирующей теплоотдачи; $W(t)$ — текущее значение мощности. Величина W_∞ может быть рассчитана либо из условий теплообмена, либо, что более предпочтительно, определена непосредственно в эксперименте. Применительно к процессам, скорость которых уменьшается со временем (например, по параболическому закону), величина W_∞ определяется непосредственно из (5) при $t \rightarrow \infty$ ($\dot{q} \rightarrow 0$). При окислении Nb, как следует из металлографических и кондуктометрических измерений, в установившемся режиме имеет место линейный закон окисления, что приводит к существованию стационарного (не зависящего от времени) тепловыделения. Поэтому установление постоянства электрической мощности, выделяемой на нити (см. рис. 1), не означает прекращения химической реакции. В связи с этим для нахождения величины W_∞ был применен следующий прием. На основе кондуктометрических данных (4) вычислялась величина стационарной скорости тепловыделения (по известной величине теплоты образования Nb_2O_5 $\Delta H = -455$ ккал/моль [11]). Эта величина, а также максимальное значение измеряемой мощности $W(t)$ из формулы (5) позволяли найти для каждого опыта W_∞ . Далее из (5) находилось значение \dot{q} для произвольных моментов времени. Найденная подобным способом зависимость $\dot{q}(t)$ при различных температурах приведена на рис. 6. В начальные моменты времени скорость тепловыделения резко уменьшается со временем. Обработка кинетических кривых (рис. 7) $\dot{q}(t)$ свидетельствует о применимости параболического закона окисления для начальных периодов процесса ($\dot{q} = K/q$).

При $T = 1000 - 1200^\circ C$ $K = 1,95 \cdot 10^3 \exp(-29000/RT)$

Рис. 5. Зависимость константы скорости привеса образца от температуры для линейного закона окисления по результатам кондуктометрических (1) и гравиметрических (2 — [9], 3 — [8], 4 — [10]) измерений



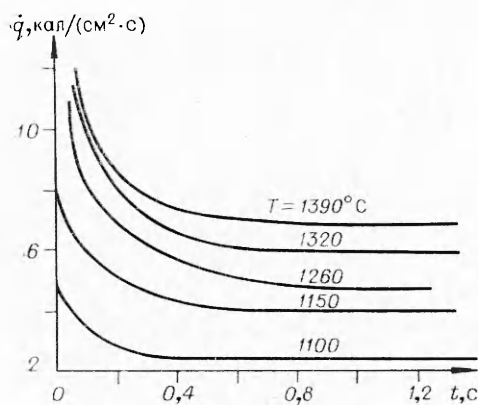


Рис. 6. Зависимость скорости тепловыделения от времени для различных температур.

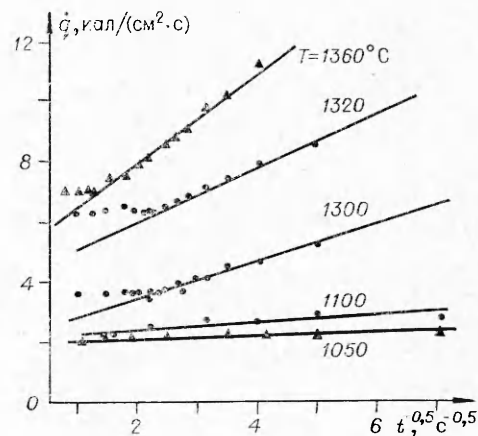


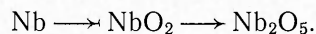
Рис. 7. Спрямление кинетических кривых $\dot{q}(t)$ применительно к параболическому закону окисления.

$\text{кал}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$, $T = 1200\text{—}1400^\circ\text{C}$ $K = 5,5 \cdot 10^{11} \exp(-86500/RT) \text{кал}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$. Для линейного режима окисления в соответствии с (4) $\dot{q} = 4,5 \cdot 10^2 \exp(-14500/RT) \text{кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$. Таким образом, при взаимодействии Nb с O_2 на начальных стадиях процесс окисления описывается кинетическим уравнением параболического типа, которое затем переходит в линейное, т. е. имеет место паралинейный закон окисления.

Обсуждение механизма процесса

Согласно диаграмме фазового состояния [12] при взаимодействии Nb с O_2 образуется три типа окислов: NbO, NbO₂, Nb₂O₅. Наряду с этим имеет место растворение кислорода в металле, в результате чего образуются твердые растворы внедрения (верхняя область гомогенности отвечает соединению NbO_{0,03}). По проведенным оценкам последние, ввиду невысокой диффузионной подвижности и малой растворимости кислорода в ниобии [1], не вносят существенного вклада в механизм процесса и рассматриваться не будут. По данным [13], при окислении Nb окисел NbO не образует плоскопараллельной окалины и вырастает в металл в виде кристаллов неправильной формы (защитной к окислению способностью не обладает). В отличие от этого NbO₂ образует плотную защитную окалину. Большое различие в молярных объемах Nb₂O₅ и Nb (критерий Пиллинга — Бэдворса $\pi = 2,69$) приводит к тому, что Nb₂O₅ образуется в виде мелкодисперсного порошка.

Полученные в настоящей работе кинетические результаты могут быть объяснены на основе описанных выше свойств окислов ниобия. Действительно, пусть при окислении Nb имеют место следующие последовательные процессы:



Поскольку NbO₂ образует защитную пленку, то скорость ее роста будет определяться диффузионным транспортом реагентов через пленку продуктов, что приводит [1] в простейшем случае к параболическому закону ее роста. При дальнейшем реагировании NbO₂ с O_2 образуется пористая (без «защитных» свойств) пленка Nb₂O₅, скорость роста которой определяется гетерогенной реакцией взаимодействия NbO₂ с O_2 и, соответственно, описывается линейным законом. Этот механизм процесса приводит к паралинейному закону окисления и извест-

тен как механизм Лорье [14]. Переход от параболического закона окисления к линейному обусловлен установлением равенства скоростей образования защитного окисла и его «гибели» вследствие возникновения высшего окисла. При этом толщина защитного окисла со временем увеличивается и асимптотически стремится к постоянной величине, соответствующей линейному режиму. Толщина пористого слоя линейно увеличивается со временем.

В соответствии с этими представлениями при окислении Nb наличие параболической стадии связывается с диффузионно контролируемым ростом пленки NbO_2 , а линейная стадия — с протеканием гетерогенной реакции взаимодействия NbO_2 с O_2 , приводящей к образованию Nb_2O_5 .

Остановимся на различном характере зависимостей от температуры константы скорости роста пленки Nb_2O_5 , найденных кондуктометрическим и металлографическим методами (см. рис. 3). Наблюдаемое при $T > 1100^\circ C$ различие в характере зависимости $K_6(T)$, по-видимому, связано с процессами спекания в пленке Nb_2O_5 , приводящими к уменьшению ее объема и, следовательно, регистрируемыми при непосредственном измерении толщины пленки. Спекание — активируемый процесс [15] и при фиксированных внешних условиях (температура, давление и др.) характеризуется достижением со временем некоторой постоянной величины усадки. Если $t_{обp} \sim \exp(E_1/RT)$ — характерное время образования пленки, где E_1 — энергия активации константы скорости гетерогенной реакции NbO_2 с O_2 , а $t_c \sim \exp(E_2/RT)$ — время ее спекания, E_2 — энергия активации константы скорости спекания, то для случая $E_2 > E_1$ (спекание более сильно активированный процесс, чем гетерогенная реакция образования Nb_2O_5) при низких температурах величина $t_{обp} \ll t_c$. Поэтому спекание не оказывает влияния на кинетику роста пленки. При высоких температурах $t_{обp} \gg t_c$ (спекание протекает очень быстро), и процесс лимитируется скоростью образования пленки. Только для случаев $t_{обp} \simeq t_c$ спекание влияет на величину K_6 . В соответствии с этим K_6 , измеряемая металлографическим методом, должна проходить через минимум. Процесс спекания приводит к уменьшению объема пленки, но она остается достаточно хорошо проницаемой для кислорода, в результате чего имеет место линейный закон окисления. Отметим, что обнаруженный эффект является новым в теории реакционной диффузии, а количественная обработка результатов может дать информацию о кинетике спекания.

В заключение остановимся на возможности применения кинетических данных для описания процессов воспламенения Nb в O_2 . Наличие параболической кинетики окисления приводит к тому, что в зависимости от соотношения между временами протекания реакции и тепловой релаксации образца металла воспламенение может происходить как в установившемся режиме окисления (линейный закон окисления), так и в переходном режиме. Подобные режимы воспламенения нуждаются в теоретическом анализе и делают в общем случае невозможным применение кинетических данных, полученных классическими методами [1], в которых регистрируется лишь установившийся режим окисления.

Поступила в редакцию
4/XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
2. Окисление металлов. Т. 2. Под ред. Ж. Бенара. М., «Металлургия», 1968.
3. Ю. М. Григорьев. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. М., «Наука», 1975.
4. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев и др. ФГВ, 1975, 11, 4, 563.

5. С. Л. Харатьян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. Изв. АН СССР Металлы, 1977, 3, 178.
6. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев. ФММ, 1975, 40, 6, 1204.
7. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев и др. ИФЖ, 1972, 22, 6.
8. D. W. Bridges, W. M. Fassell. J. Electrochem. Soc., 1958, 103, 326.
9. G. C. Fryburg, H. M. Murhy. Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Met. Eng., 1958, 212, 660.
10. E. Gulbransen, M. C. Andrew. J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 4.
11. Термодинамические свойства неорганических веществ. Под ред. А. П. Зефирова. М., «Атомиздат», 1965.
12. И. И. Корнилов, В. В. Глазова. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М., «Наука», 1967.
13. P. Koistad, S. Espevik. J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 153.
14. I. Loriers. Compt. rend., 1949, 229, 547.
15. Кинетика высокотемпературных процессов. Под ред. Кинджери. М., «Металлургия», 1965.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕЙСЯ ВОЛНЫ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

*Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов,
В. А. Селезнев*

(Москва)

Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — пример экзотермической реакции с образованием тугоплавких соединений [1]. В [2, 3] экспериментально и теоретически показано, что во фронте волны синтеза развиваются высокие температуры, значительно превосходящие 2000 К. Цель данной работы — экспериментальное изучение распределений монохроматической ϵ_λ и интегральной ϵ излучательных способностей по волне горения смесей титана с углеродом, бором, кремнием в спектральном диапазоне 0,38—0,75 мкм.

Монохроматическая излучательная способность ϵ_λ определялась как отношение монохроматических яркостей излучения образца и эталона [4]. Интегральная излучательная способность определялась путем численного интегрирования уравнения энергетической светимости [5]:

$$E = c_1 \int_{\lambda_a}^{\lambda_b} \frac{\epsilon_\lambda d\lambda}{\lambda^5 (e^{hc/\lambda T} - 1)} = \epsilon (F_b - F_a) \sigma \cdot T^4,$$

где c_1 , σ , c_2 — константы; λ — длина волны; λ_a — λ_b — спектральный диапазон; T — температура; F_a , F_b — коэффициенты, зависящие от длины волны и температуры; ϵ_λ — экспериментально измеренная монохроматическая излучательная способность.

Измерение распределения температуры проводилось цветовым методом [6]. В качестве компонентов смесей использовались: титан марки ПТС исходного размера $r \leq 280$ мкм, ламповая сажа марки ПМ-163 ($r \sim 0,1$ мкм), аморфный бор чистоты 97% ($r < 1$ мкм), полупроводниковый кремний чистоты 99,5% и размером менее 30 мкм. Исследовались образцы цилиндрической формы диаметром 10—15 мм, относительной плотностью 0,5—0,7.

Спектр излучения горящих образцов по волне синтеза исследовался методом скоростной спектроскопии [6]. В работе использовался