

единицу массы бора при окислении до BCl_3 (38,5 кДж/г) ниже теплового эффекта реакции бора с кислородом (55,7 кДж/г при окислении до B_2O_3) [10].

Поступила в редакцию
24/IX 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mašek, J. Semple. Comb. Sci. Techn., 1969, 1.
2. M. N. King. Comb. Sci. Techn., 1974, 8.
3. Л. А. Клячко, Д. И. Полищук и др.—В сб.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.
4. Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко и др.—В сб.: Горение конденсированных систем. Черноголовка, 1977.
5. Ю. В. Фролов, Н. В. Обезьяев и др. Горение частиц бора. Препринт ИХФ АН СССР, 1977.
6. В. А. Федосеев.—В сб.: Физика аэродисперсных систем, Вып. 3. Киев — Одесса: Вища школа, 1970.
7. М. А. Гуревич, Г. В. Игнатов и др. ФГВ, 1969, 5, 3.
8. Я. И. Вовчук, А. Н. Золотко и др. ФГВ, 1975, 2, 4.
9. Д. Гиршфельдер, У. Кертис, Р. Верд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИЛ, 1961.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 2. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ И КОБАЛЬТА С ВОДОРОДОМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

С. К. Долуханян, А. Г. Акопян, А. Г. Мержанов
(Ереван)

В последние годы проявился значительный интерес к интерметаллическим соединениям типа АВ (где А — переходный или редкоземельный металл, В—Co, Ni, Fe), которые способны в значительном количестве поглощать водород [1]. Оказалось, что добавление второго компонента к металлам, образующим стабильные гидриды, в ряде случаев увеличивает сорбцию водорода выше значений, предельных для компонентов интерметаллида. Поэтому гидриды интерметаллидов перспективны как водородсодержащие материалы, которые легко диссоциируют при температурах 100—500°C и в будущем могут служить основой экологического топлива; перспективно также каталитическое применение гидридов интерметаллидов [2].

В данной работе рассмотрено гидрирование интерметаллидов на основе циркония и кобальта методом самораспространяющего синтеза [3]. Система цирконий — кобальт отличается многообразием фаз, таких как Zr_2Co , ZrCo , ZrCo_2 , ZrCo_4 , ZrCo_{11} [4]. Абсорбционные свойства этих соединений относительно водорода изучены ранее в [5], где установлено, что интерметаллиды, богатые кобальтом (с атомным содержанием Co > 66,6%), почти не поглощают водород. Анализ термодинамических данных [6] показал, что реакции гидрирования интерметаллидов экзотермичны (15—35 ккал/моль H_2), поэтому оказалось возможным исследовать взаимодействие интерметаллидов с водородом в режиме горения.

В экспериментах использовались порошки циркония марки М-43 (ТУ 48-254-73) чистотой 99,9%, кобальта электролитического марки ПК-1

Т а б л и ц а 1

Шихта	Предварительный нагрев, °С	Фазовый состав продуктов
Zr+Co	550	I. Zr ₂ Co
Zr+Co	600	II. ZrCo; ZrCo ₂ ; Zr ₂ Co (сл.)
Zr+2Co	700	III. ZrCo ₂

(ГОСТ 9721-71) чистотой 99,33% и водород электролизной чистоты. Синтез велся в бомбе постоянного давления [7]. Температуры горения измерялись хромель-алюмелевой термопарой с помощью потенциометра КСП-4. Рентгенофазовый состав продуктов горения определялся на установке ДРОН-2 на CoK_{α} -излучении. Химический анализ гидридов интерметаллидов на содержание водорода проводился пиролизом при температурах 350—1000°C.

Синтез интерметаллидов. Для получения исходных интерметаллидов исследовано взаимодействие циркония с кобальтом (с массовым содержанием Co от 10 до 60%) в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в атмосфере аргона. Поскольку эта система слабоэкзотермична, то для каждого соотношения экспериментально установлены температуры предварительного нагрева. Найденные температуры подогрева строго ограничены, так как их понижение даже на 50° приводит к невозгоранию шихты, а повышение — к самовоспламенению образца.

В табл. 1 приведены значения этих температур и фазовый состав полученных продуктов. Видно, что однофазными получаются интерметаллиды Zr₂Co и ZrCo₂. Изменение условий синтеза не привело к получению однофазного продукта ZrCo и в дальнейшем использовался интерметаллид состава (II): ZrCo (75—80%), ZrCo₂ (20—25%) и Zr₂Co (сл.). Состав определен по оценкам интенсивностей отражений на дифрактограммах. По литературным данным, однофазный интерметаллид ZrCo можно получить длительной гомогенизацией полученного в дуге сплава (100 ч при 800—1000°C) или многократной переплавкой сплава [1].

Закономерности горения в водороде. Полученные методом СВС интерметаллиды дробились, засыпались в кварцевый стакан или прессовались в таблетку и устанавливались в бомбу. После вакуумирования в бомбу подавался водород, и реакция взаимодействия инициировалась вольфрамовой спиралью. В результате прохождения реакции образцы становились хрупкими, объем их увеличивался на 10—15%.

Термограммы процессов взаимодействия смесей I и II с водородом представлены на рис. 1. По сравнению с температурами горения бинарных гидридов Me—H₂ наблюдаемый процесс самораспространяющегося синтеза протекает при аномально низких температурах. На таблетках, спрессованных из порошков интерметаллидов, четко видно пульсационное распространение фронта, который по мере продвижения от места поджигания до конца таблетки разрушает образец.

Такие аномально низкие значения T_r получены в СВС-процессах впервые. Чтобы убедиться в том, что после поджигания имеет место процесс самораспространения, а не просто нагрев от спирали, проделан аналогичный эксперимент в атмосфере аргона. Хромель-алюмелевая термопара при этом не показала какого-либо повышения температуры.

Скорость в насыпном образце измерялась двумя хромель-алюмелевыми термопарами, помещенными на определенные глубины. Вид профиля температур, зарегистрированный обеими термопарами, оказался одинаковым. Значения скорости изменялись от 0,04 (при давлении водорода

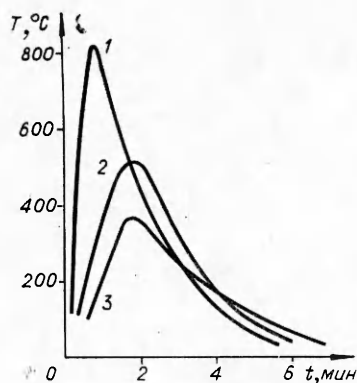


Рис. 1. Термограммы процессов взаимодействия цирконий-кобальтовых интерметаллидов с водородом.
1 — $Zr_2Co + H_2$; 2 — $ZrCo + H_2$,
 $P_{H_2} = 50$ атм; 3 — $ZrCo + H_2$,
 $P_{H_2} = 5$ атм.

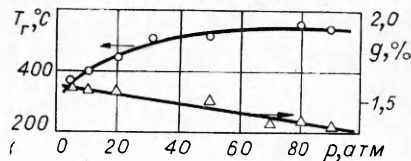


Рис. 2. Влияние давления водорода на температуры горения и массовое содержание водорода в продукте в системе $ZrCo + H_2$.

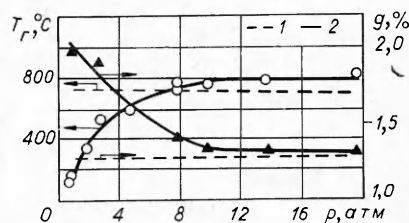


Рис. 3. Зависимость температур горения и концентрации водорода от давления водорода в системе $Zr_2Co + H_2$ для частиц с $0 < \delta < 1,6$ мм (1) и $0,16 < \delta < 1,6$ мм (2).

$p = 10$ атм) до $0,15$ см/с ($p = 80$ атм) для системы II; от $0,09$ до $0,3$ см/с ($p = 70$ атм) для системы I. Как скорость горения, так и значения температур горения зависят от давления водорода в бомбе. Причем для системы I с повышением давления фронт горения становится видимым.

Изучение влияния давления водорода на температуры горения в системе $ZrCo + H_2$ показало, что с ростом давления значения T_r повышаются, однако дальнейшее увеличение давления свыше 80 атм не приводит к существенному изменению T_r . Содержание водорода в продукте с ростом температур горения понижается (рис. 2). Для данной системы установлена независимость T_r и концентрации водорода в гидриде интерметаллида от дисперсности исходного интерметаллида. Плотность исходных образцов также не существенна: фазовый состав и содержание водорода в продукте одинаковы в случае насыпного образца, прессованной таблетки и сгоревшей в режиме СВС недробленной таблетки интерметаллида. Однако, если во время синтеза интерметаллида образец самовоспламенился и оплавился, он вообще не гидрируется (по-видимому, из-за отсутствия пор в оплавленном образце).

Более интересные зависимости выявлены в системе $Zr_2Co + H_2$. Кроме давления здесь значительную роль играет дисперсность исходного интерметаллида. С увеличением размера частиц температуры горения понижаются (табл. 2). Как оказалось, частицы размером $\delta < 0,16$ мм при

Таблица 2

δ , мм	p , атм	T_r , °C	g , %	δ , мм	p , атм	T_r , °C	g , %
0—0,05	7	Не горит	—	0,1—0,16	3	680	1,30
0—0,05	8	710	1,22	0,16—0,2	≥ 2	540	1,45
0—0,05	9	840	1,20	0,2—0,315	≥ 1	520	1,40
0,005—0,063	6	Не горит	—	0,315—0,4	≥ 1	480	1,40—1,50
0,005—0,063	7	670	1,25	0,4—0,63	≥ 1	420	1,56—1,65
0,063—0,1	3	Не горит	—	0,63—1,0	≥ 1	400	1,60—1,78
0,063—0,1	4	660	1,32	1,0—1,5	≥ 1	370	1,80—1,90
0,1—0,16	2	Не горит	—	1,5—2,0	$\geq 0,5$	350	1,80—1,90

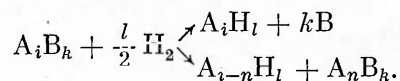
Примечание. g — массовое содержание водорода.

$p = 2$ атм не воспламенялись. Для их воспламенения необходимо повышение давления. Для всех мелких фракций ($\delta < 0,16$ мм) экспериментально найдены критические давления воспламенения. При этом оказалось, что достигаемые при критических давлениях температуры относительно высокие ($650-850^\circ\text{C}$), а продукты горения имеют низкую концентрацию водорода.

При горении полидисперсных образцов ($0 < \delta < 1,6$ мм) развиваются высокие температуры ($700-800^\circ\text{C}$), которые остаются почти неизменными в интервале давлений 1—20 атм (рис. 3). Из табл. 2 видно, что T_r при низких давлениях должно быть ниже полученных значений. Такие температуры, а также независимость T_r от давления возникают благодаря присутствию мелкой фракции в полидисперсном образце.

Необходимо отметить, что фазовый и химический составы продуктов, полученных при давлениях, обуславливающих высокие и низкие значения T_r , резко отличаются друг от друга: продукт, полученный в низкотемпературном режиме горения, — гидрид интерметаллида Zr_2CoH_5 ($g = 1,94\%$), а при $650-850^\circ\text{C}$ — смесь двух продуктов: гидрид циркония ZrH_2 и интерметаллид ZrCo_2 (с общим содержанием водорода 1,2—1,3%).

Разнообразие фаз, наблюдаемое в системе $\text{Zr}_2\text{Co} + \text{H}_2$, и понижение концентрации водорода в продукте с повышением давления объясняются явлением гидрогенолиза, которому подвержены подобные системы [1]. Реакция гидрогенолиза состоит в разложении интерметаллида при его взаимодействии с водородом с образованием гидрида того металла, который легче гидрируется, и свободного второго металла либо его сплава. Схематически ее можно представить так:



Так, в случае $\text{Zr}_2\text{Co} + \text{H}_2$ при $p > 8$ атм продуктами полного гидрогенолиза являются гидрид циркония ZrH_2 и интерметаллид ZrCo_2 . Вероятность реакции гидрогенолиза с повышением температуры возрастает. Исходя из этого, в данной системе возможны следующие реакции:

1. $\text{Zr}_2\text{Co} + 5/2 \cdot \text{H}_2 = \text{Zr}_2\text{CoH}_5$,
2. $3\text{Zr}_2\text{Co} + 11/2 \cdot \text{H}_2 = \text{Zr}_2\text{CoH}_5 + 3\text{ZrH}_2 + \text{ZrCo}_2$ (частичный гидрогенолиз),
3. $2\text{Zr}_2\text{Co} + 3\text{H}_2 = 3\text{ZrH}_2 + \text{ZrCo}_2$ (полный гидрогенолиз).

При этом в продуктах частичного (2) и полного (3) гидрогенолиза содержание водорода резко понижается.

Состав продуктов гидрирования. При гидрировании цирконий-кобальтовых интерметаллидов происходит изменение кристаллической решетки исходных соединений: кубическая решетка ZrCo ($a = 3,197$) переходит в орторомбическую ZrCoH_3 [8], а тетрагональная решетка Zr_2Co — в новую, отличающуюся от прежней решетки, структура которой пока не расшифрована. Расчетное содержание водорода в гидридах интерметаллидов составляет в ZrCoH_3 1,95%, а в Zr_2CoH_5 — 2,01%.

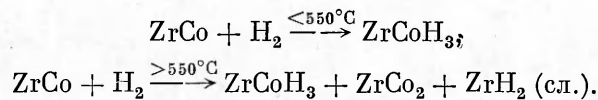
Для выяснения поглощающей способности полученных в настоящей работе интерметаллидов воспроизведены условия, близкие к [5], т. е. печной синтез гидридов интерметаллидов. Для этого дробленый интерметаллид нагревался в аргоне до 200°C , затем после введения в реакционное пространство водорода (10 атм) выдерживался 1—4 ч при той же температуре. Синтезированные таким образом гидриды интерметаллидов содержали водорода столько же, сколько и продукты иницированного самораспространяющегося синтеза. Нужно отметить, что присутствие фазы ZrCo_2 (20—25%) в интерметаллиде ZrCo занижает общее содержание водорода до 1,67%. Количественное соотношение гидридной фазы ZrCoH_3

Т а б л и ц а 3

Система	p , атм	Фазовый состав продукта	ε , %
$Zr_2Co + H_2$	0,5—4,0	Zr_2CoH_5	1,60—1,92
	2,0—6,0	Zr_2CoH_5 ; ZrH_2 ; $ZrCo_2$ (сл.)	1,22—1,48
	4,0—6,0 и выше	ZrH_2 ; $ZrCo_2$	1,20
$ZrCo + H_2$	0,5—20,0	$ZrCoH_3$; $ZrCo_2$	1,60—1,67
	20,0—30,0	$ZrCoH_3$; $ZrCo_2$	1,40—1,60
	≥ 50	ZrH_2 ; $ZrCoH_3$; $ZrCo_2$	0,8—1,38

и $ZrCo_2$ при оценке интенсивностей отражений на дифрактограммах 3:1, т. е. сохранилось таким же, как в исходном интерметаллиде.

В системе $ZrCo + H_2$ при высоких давлениях, вероятно, также происходит частичный гидрогенолиз, который наблюдается лишь в продуктах, полученных при $p > 50$ атм. Вследствие этого концентрация водорода в этих образцах понижается с 1,5—1,6 до 1,38%; на дифрактограммах наблюдается некоторое увеличение $ZrCo_2$ и появление следов гидроида циркония. Описанные выше реакции схематически можно представить так:



В табл. 3 приведены данные химического и рентгенофазного анализа гидридов интерметаллидов, полученных в режиме самораспространяющегося синтеза. Также установлено, что взаимодействие интерметаллидов с водородом может происходить без подогрева и без иницирования. Для получения гидридов в этом случае необходимы высокие давления водорода (от 20 до 100 атм) и соответственно длительные выдержки (от 24 до 3—4 ч). При сравнении печного режима, выдержки в водороде и СВС можно заключить, что синтез в режиме горения протекает во много раз быстрее, а исследованные закономерности позволяют подобрать оптимальные режимы и параметры для синтеза конечного продукта заданного состава.

Обсуждение результатов. В системе $Zr_2Co + H_2$ происходит смена механизма горения в зависимости от условий синтеза. Различные режимы протекания СВС-реакций можно в обобщенном виде представить на диаграмме (рис. 4). На ней выделены четыре области. В области 0 реакции СВС не инициируются, процесс горения из-за сильных теплотерь невозможен. В области I при относительно низких давлениях реакция СВС идет в направлении образования гидроида интерметаллида Zr_2CoH_5 . В области III происходит реакция гидрогенолиза с образованием гидроида циркония и интерметаллида $ZrCo_2$. В промежуточной области II происходят параллельно обе описанные выше реакции и в результате получается смесь продуктов Zr_2CoH_5 , ZrH_2 и $ZrCo_2$. Выбирая p и δ , можно вести реакцию в нужном направлении.

Известно, что гидриды интерметаллидов, в частности Zr_2CoH_5 ,

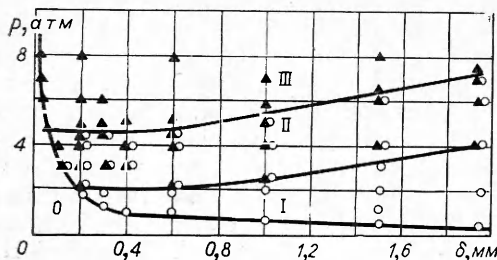
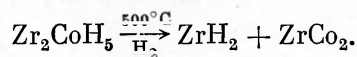
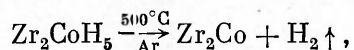


Рис. 4. Влияние давления и дисперсности на горение системы $Zr_2Co + H_2$.

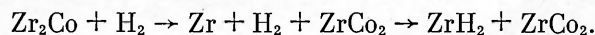
имеют низкую термоустойчивость. Температура его диссоциации 300—350°C. Для выяснения механизма реакции взаимодействия интерметаллида с водородом и поведения гидрида интерметаллида при высоких температурах в данной системе проделан эксперимент по термическому разложению гидрида интерметаллида в аргоне и водороде. Схематически эти реакции выглядят так:



Реакция взаимодействия интерметаллида с водородом в области II—III, вероятно, идет через образование и распад Zr_2CoH_5 :



Существует также другое мнение, что интерметаллид при взаимодействии с водородом разлагается с образованием гидрида наиболее легко гидрируемого металла и сплава. Возможно, при низких давлениях такого взаимодействия нет, но с повышением давления водорода в данной системе предположительна реакция



Однако данные по «закалке» продуктов горения путем сброса водорода после достижения максимальных температур горения показали, что в области I (см. рис. 4) продуктами реакции являются Zr_2CoH_5 и непрореагировавший исходный интерметаллид, и в области III «закалка» также не обнаружила каких-либо других промежуточных продуктов.

Относительно температур, при которых происходит гидрогенолиз, можно сказать, что они сравнимы с T_f в системе $\text{Zr}-\text{H}_2$ [9], разбавленной конечным продуктом. Роль разбавителя в данном случае играет ZrCo_2 .

Таким образом, наблюдаемый при гидрировании интерметаллидов ряд закономерностей не согласуется с закономерностями обычных СВС-систем. Так, при исследовании бинарных гидридов $\text{Me}-\text{H}_2$ [9] дисперсность не оказывала какого-либо влияния на горение в водороде. Это объяснялось чрезвычайно большой активностью водорода, высоким коэффициентом диффузии и другими факторами. Казалось, что при горении интерметаллидов в водороде должна сохраниться эта закономерность. Однако при горении интерметаллидов в водороде при давлениях, когда легко поджигаются крупные частицы, мелкодисперсные фракции вообще не горят. Этот факт может представить определенный интерес для теории пределов горения.

Поступила в редакцию
26/IX 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Н. Семенов, В. В. Бурнашева. Вест. МГУ, 1977, 2, 18, 5. 618.
2. В. В. Луниц, Х. И. Асхабова, Б. В. Романовский. Докл. АН СССР, 1980, 25, 4, 896.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
4. Р. П. Эллиот. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970.
5. Л. Н. Падурец, А. А. Чертков, В. И. Михеева. ЖНХ, 1977, XXII, 12, 1624.
6. К. Н. J. Buschow, H. N. Van Mal, A. K. Miedema. J. Less Com. Met., 1975, 42, 163—178.
7. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
8. А. В. Иродова, В. А. Соменков и др. Кристаллография, 1978, 23, 1044.
9. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3, 675.