

В заключение авторы выражают благодарность Н. М. Пручкиной за выполнение расчетов на ЭВМ, а также В. И. Рамушеву и Э. И. Долгову за помощь в проведении эксперимента.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
14/IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Б. Манелис, Л. П. Смирнов. ФГВ, 1976, 12, 3.
2. А. Г. Мержанов, Л. П. Смирнов. ФГВ, 1976, 12, 5.
3. Б. Голдинг. Химия и технология полимерных материалов. М., ИЛ, 1963.
4. А. И. Лукомская, Т. Ф. Баденков, Л. М. Кеперша. Тепловые основы вулканизации резиновых изделий. М., «Химия», 1972.
5. В. J. Tyler. Combustion and Flame, 1966, 10, 90.
6. А. Г. Мержанов, Е. А. Shtessel. Astronautica acta, 1973, 18, 191.
7. К. Бемфорд, У. Барб и др. Кинетика радикальной полимеризации виниловых соединений. М., ИЛ, 1961.
8. Г. М. Кондратьев. Тепловые измерения. М., Машгиз, 1957.
9. В. С. Волькенштейн. Скоростной метод измерения теплофизических характеристик материалов. Л., ЛТИ им. Ленсовета, 1961.
10. А. Г. Мержанов, В. Г. Абрамов, Ф. И. Дубовицкий. Докл. АН СССР, 1959, 128, 1238.
11. Н. М. Чечило, Р. Я. Хвиливицкий, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 1972, 204, 1180.
12. Э. И. Максимов. Докл. АН СССР, 191, 1091.

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЙ ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ С ГАЗАМИ

В. И. Розенбанд, Е. А. Макарова

В работе [1] описаны основные изотермические методы изучения кинетики взаимодействия металлов с газами: а) оптический, основанный на интерференции и поляризации в тонких пленках, б) гравиметрический или волюметрический, базирующийся на изменении веса или объема одного из реагентов в процессе реакции. В последнее время в кинетических исследованиях широкое применение нашли неизотермические термографические методы, подробный анализ которых приведен в работе [2]. Тем не менее, если не считать разработанного в [3, 4] электротермографического метода — программированное нагревание электрическим током тонких металлических нитей в потоке газообразного окислителя, в литературе фактически отсутствуют данные по применению неизотермических методов для изучения кинетики взаимодействия металлов с газами.

В данной работе предлагается неизотермический термографический метод определения скорости тепловыделения гетерогенной реакции для системы металл — газ. При этом определяются формальные кинетические законы реакции, осложненной тормозящим эффектом вследствие затруднения диффузии реагентов через слой нарастающего тугоплавкого конденсированного продукта реакции.

Схема расчета соответствует следующей модели. Бесконечная пластина металла (т. е. толщина пластины много меньше ее длины) с начальной температурой, равной температуре газа, в начальный момент

времени приводится в контакт с окисляющим газом, вступающим с металлом в экзотермическую реакцию. При равенстве начальных температур ликвидируется нестационарная стадия прогрева и создаются условия, в которых изменение температуры обусловлено только гетерогенной реакцией. Поскольку задача симметрична, то она соответствует задаче о контакте с газообразным окислителем пластины половинной толщины, на левом конце которой при $x = -h/2$ существуют адиабатические условия (вследствие симметрии в центре всегда $\partial T/\partial x = 0$), а на правом конце при $x = 0$ происходит кондуктивный нестационарный теплообмен с бесконечной средой окружающего газа.

Были сделаны следующие предположения:

1) пластина металла достаточно тонка, т. е. распределением температуры в ней можно пренебречь; вследствие больших значений коэффициентов теплопроводности для металлов это условие вполне выполнимо;

2) образующаяся окисная пленка не имеет заметного термического сопротивления, но обладает значительным диффузионным сопротивлением. Поскольку пленки имеют достаточно малую толщину, можно считать, что несмотря на более низкую теплопроводность окисла по сравнению с металлом, распределение температуры в пленке отсутствует;

3) начальная толщина окисной пленки $\delta_n = 0$. Это условие, как правило, не накладывает существенных ограничений на схему расчета, если скорость реакции достаточно велика;

4) газ в металле не растворяется, а идет на образование окисной пленки; тепловой эффект растворения газа много меньше тепла, выделяемого при образовании окисла. В этих условиях все тепловыделение обусловлено гетерогенной реакцией окисления и однозначно связано с образовавшимся количеством продукта реакции.

С учетом принятых предположений можно записать уравнение теплопроводности в газе

$$\begin{aligned} \partial T(x, t) / \partial t &= a_r \cdot \partial^2 T(x, t) / \partial x^2, & x > 0, \\ T(x, 0) &= T(\infty, t) = T_0 \end{aligned} \quad (1)$$

с граничным условием при $x = 0$:

$$-\lambda_r \cdot \partial T(x, t) / \partial x + C_m \rho_m \cdot h/2 \cdot dT(0, t) / dt = q', \quad (2)$$

где a_r , λ_r — температуропроводность и теплопроводность газа; T_0 — начальная температура; ρ_m , C_m — плотность и теплоемкость металла; $h/2$ — полуширина пластины; q' — скорость тепловыделения гетерогенной химической реакции на единицу поверхности.

Для определения вида кинетического закона и значений эффективных констант необходимо найти величину q' . Для этого перепишем (2) в виде

$$-\lambda_r \cdot \partial T(x, t) / \partial x = q' - C_m \cdot dT(0, t) / dt = f_1(t), \quad (3)$$

где $C_m = C_m \rho_m h/2$, и применим обычный метод решения, обратный задаче теплопроводности, т. е. нахождения из экспериментальной зависимости $T(0, t)$ — величины потока тепла на поверхности $f_1(t)$ [5]. Аппроксимация экспериментальной зависимости $T(0, t)$ степенным рядом по методу наименьших квадратов и определение $f_1(t)$ из решения обратной задачи проводилось на ЭВМ с точностью $\approx 2\%$. Одновременно вычислялись следующие функции:

$$\begin{aligned} f_2(t) &= q'(t), \\ f_3(t) &= \ln q'(t), \end{aligned}$$

$$f_4(t) = \int_0^t q' dt = q(t),$$

$$f_5(t) = \ln q(t).$$

Исключив из рассмотрения время и приняв за независимую переменную количество выделившегося тепла q (аналог количества образовавшегося продукта, соответствующего толщине окисной пленки), можно получить зависимость q' от q . На основе серии опытов при различных начальных температурах T_0 получим серию кривых $q'(q)$. Переходя далее обычным методом от неизотермических кинетических кривых к изотермическим [2] (изотермические сечения делаются при $T = \text{const}$), можно установить вид кинетического уравнения.

Экспериментально установлены различные законы окисления металлов [1]:

$$q' = k(T) \cdot \psi(q); \quad k(T) = k_0 e^{-E/RT},$$

где

$$\psi(q) = \begin{cases} q^{-n} & \text{степенные законы,} \\ e^{-bq} & \text{логарифмический закон.} \end{cases} \quad (4)$$

В случае логарифмического закона характерна более сильная, чем для степенных законов, зависимость скорости окисления от толщины окисной пленки.

На основе зависимости $q'(q)$ при $T = \text{const}$ ($k(T) = \text{const}$) можно определить закон окисления.

По виду кинетического закона окисления можно рассчитать значения эффективных кинетических констант: предэкспонента k_0 и энергии активации E , для чего провести сечение при $q = \text{const}$ и получить кривую $q'(T)$ при $q = \text{const}$, спрямление которой в координатах $\ln q'$, $1/T$ позволяет определить E и соответственно k_0 .

Однако можно сделать иначе. Поскольку для каждой экспериментальной кривой имеет место зависимость

$$q'(t)/\psi[q(t)] = k[T(t)] = k_0 e^{-E/RT}, \quad (5)$$

можно, построив зависимость $\varphi(t) = \ln\{q'(t)/\psi[q(t)]\}$ от $1/T$, по углу наклона определить значение E . В этом случае для определения эффективных кинетических констант E , k_0 достаточно обработать одну экспериментальную кривую $T(t)$, причем для степенного закона $\varphi(t) = f_3(t) + n f_5(t)$, а для логарифмического закона $\varphi(t) = f_3(t) + b f_4(t)$.

Данный способ применим для определения эффективных кинетических констант гетерогенной реакции окисления, идущей на поверхности (например, на тонких металлических пластинах). Однако, когда длина или диаметр образца значительно больше его полутолщины, этот способ применяется и для прессованных пористых образцов при условии, что фильтрация не лимитирует процесс и вся внутренняя поверхность образца равномерно участвует в реакции. При этом система уравнений (1), (2) остается справедливой, только $q = q_0 \cdot S_z$, где q_0 — количество выделившегося тепла на единицу реакционной поверхности, а $S_z = S_{\text{уд}} \cdot \rho_m \cdot h/2$ — относительная (на единицу внешней поверхности) суммарная поверхность реакции. Удельную поверхность реакции $S_{\text{уд}}$ ($\text{см}^2/\text{г}$) можно определить известными экспериментальными методами [6]. Одновременно предполагается, что полная поверхность реакции не меняется, что справедливо при достаточно коротких временах процесса,

когда изменением размера зерна металла вследствие образования на его поверхности окисной пленки еще можно пренебречь.

Для экспериментальной проверки метода изучалась реакция окисления циркония. По известным данным [1, 7], растворение кислорода в цирконии при $270 \div 320^\circ\text{C}$ незначительно. На основании этого можно считать, что выделенное тепло в основном связано с химической реакцией образования ZrO_2 . Исследования проводились на установке, подробно описанной в работе [8]. Подвешанный на термопаре образец нагревался в токе аргона до определенной начальной температуры и затем быстро вводился в печь, заполненную кислородом, нагретым до той же температуры. Температурная кривая $T(0, t)$ записывалась на электронном потенциометре ЭПП-09 и далее обрабатывалась по изложенной выше схеме.

Опыты проводились на прессованных образцах Zr с $d=10$ мм, $h=2$ мм, $\rho_m=4,8$ г/см³. Применялся цирконий марки М-41, (ЦМТУ-3145-52) с фракцией <45 мкм. Поскольку $h/2d \approx 0,1$, можно считать, что в опытах практически реализованы условия бесконечной пластины, соответствующие требованиям расчетной схемы. Распределениями температур в образце пренебрегаем. Измеренные по методу [9] значения теплофизических параметров для таблеток циркония составляли $\lambda_m=10^{-2}$ кал/(см·с·град), $C_m=7,5 \cdot 10^{-2}$ кал/(г·град), что дает постоянную времени тепловой релаксации $t_r=h^2/a_m \approx 0,4$ с, где a_m — температуропроводность образца. Это время было значительно меньше общего времени процесса. С целью получения заметных разогревов опыты проводились в околокритических условиях (близко к начальной температуре, при которой происходит самовоспламенение образца) в диапазоне начальных температур $274-282^\circ\text{C}$. В работе [8] показано, что в этих условиях влияние фильтрации незначительно и вся внутренняя поверхность образца реагирует одинаково. К такому же выводу приводит оценка времени фильтрации $t_{\text{ф}}$, полученному в предположении, что поглощенный кислород полностью расходуется в центре таблетки (что дает максимальную оценку $t_{\text{ф}}$). Тогда

$$t_{\text{ф}} = h/2v_{\text{ф}} = h^2 \cdot \mu / 4K\Delta p, \quad (6)$$

где $v_{\text{ф}}$ — линейная скорость фильтрации; μ — вязкость газа; Δp — перепад давления; K — коэффициент газопроницаемости. Поскольку в нашем случае $h=0,2$ см; $\mu=3,3 \cdot 10^{-4}$ г/(см·с) ($T \approx 300^\circ\text{C}$), $K=2 \cdot 10^{-11}$ см² [8], $\Delta p=1$ атм $=10^6$ г/(см·с²), получим $t_{\text{ф}} \approx 0,2$ с. Это позволяет считать, что фильтрационные затруднения отсутствуют и в реакции участвует вся внутренняя поверхность образца. Рассчитанная по методу [10], $S_{\text{уд}}=3 \cdot 10^3$ см²/г, при этом $S_{\text{в}} \approx 1,44 \cdot 10^3$.

Был получен ряд экспериментальных кривых $T(0, t)$ как в области воспламенения, так и в докритической области. Рассчитанные на осно-

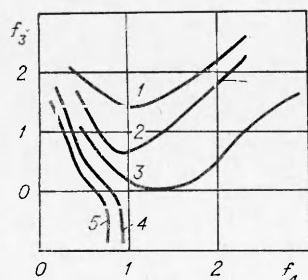


Рис. 1. Зависимости $\ln q'$ от f_4 , рассчитанные по кривым $T(t)$.

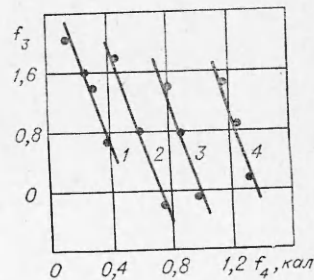


Рис. 2. Зависимости $\ln q'$ от f_4 при $T = \text{const}$.
1—560 К; 2—570 К; 3—580 К; 4—590 К.

вании этих кривых зависимости показаны на рис. 1. Видно, что в начале процесса вследствие торможения скорости реакции образующейся окисной пленкой (с увеличением q) q' падает. В дальнейшем из-за подъема температуры скорость падения замедляется, поскольку диффузия кислорода через окисную пленку активирована и возрастает с температурой, и в случае воспламенения (кривые 1—3) затем имеет место резкое увеличение скорости тепловыделения. Для кривых 4, 5 подъем температуры не может скомпенсировать торможение реакции слоем продукта и в дальнейшем скорость тепловыделения быстро падает.

На рис. 2 построены зависимости $\ln q'$ от q , полученные при сведении неизотермических кинетических кривых к изотермическим. Спрямление показывает, что кинетический закон окисления логарифмический, т. е. имеет место сильное торможение реакции нарастающей окисной пленкой (в координатах $\ln q'$, $\ln q$ спрямления получено не было). Угол наклона, определяющий величину коэффициента в логарифмическом законе, постоянен в диапазоне 560—590 К и дает значение $b=6$ см²/кал.

На существование логарифмического закона при окислении циркония в кислороде при $T < 300^\circ\text{C}$ указано и в работе [1]. Определение E и k_0 проводилось по описанной выше схеме. Получено хорошее спрямление в координатах φ , $1/T$, причем точки, полученные для различных кривых, ложатся на одну прямую. По углу наклона определено $E \approx 72$ ккал/моль, $k_0 = 3 \cdot 10^{29}$ кал/(см²·мин). При пересчете на скорость тепловыделения на единицу реакционной поверхности q'_0 ($q'_0 = \frac{q'}{S_2}$) в итоге получен кинетический закон реакции окисления циркония в кислороде в диапазоне 280—310°C

$$q'_0 = \frac{2,1 \cdot 10^{24} \cdot \exp - 72000/RT}{\exp 8,64 \cdot 10^3 q_0} \text{ [кал/(см}^2 \cdot \text{с)].} \quad (7)$$

Для проверки применимости неизотермического термографического метода к определению кинетики гетерогенных реакций желательно сравнить полученные с его помощью результаты с данными других методов. Полученные результаты проверялись на образцах той же партии циркония с помощью гравиметрического метода в токе кислорода на малоинерционных чувствительных (чувствительность $\sim 10^{-5}$ г, постоянная времени $\sim 0,03$ с) микровесах. Подробное описание весов приведено в [11]. Применялись образцы циркония диаметром 3 мм и весом 0,1—0,2 г, что давало возможность проводить опыты в изотермических условиях в диапазоне температур 255—280°C. Увеличение начальной массы таблетки позволяло снижать при данной чувствительности установки диапазон температур опыта, так как общая поверхность реакции, а следовательно, и регистрируемые при окислении привесы пропорциональны начальной массе образца.

Для проведения опытов при несколько более высоких температурах, соответствующих диапазону температур, для которых получено уравнение (7), необходимо было применять образцы массой $< 0,1$ г, что представляло определенные экспериментальные трудности (образцы большей массы при этой температуре воспламенялись, не позволяя реализовать условия изотермичности).

На рис. 3 показана типичная зависимость $m(t)$, полученная весовым методом. В отличие от термографического метода, являющегося дифференциальным, в котором непосредственно определяется скорость

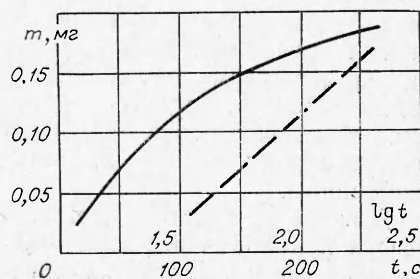


Рис. 3. Типичная зависимость $m(t)$, полученная весовым методом.

тепловыделения, гравиметрический метод, давая величину привеса, является интегральным методом. Для определения скорости привеса (скорости поглощения кислорода) необходимо дифференцирование этой кривой. Проведенное «методом зеркала» дифференцирование показало, что в координатах $\ln(dm/dt)$, m кривая спрямляется, что свидетельствует о наличии логарифмического закона окисления. Однако такая обработка кривых достаточно затруднительна и может давать большие погрешности. Поэтому для определения кинетических констант применялся следующий метод. Если закон окисления логарифмический, то

$$dm/dt = k_1(T) e^{lm}. \quad (8)$$

Интегрируя это выражение по времени, получим

$$m = 1/l \cdot \ln[C + k_1(T)lt], \quad (9)$$

где C — постоянная интегрирования, обусловленная торможением процесса вследствие начальной окисной пленки. Поскольку толщина пленки невелика, $C \approx 1$. Если имеют место достаточно значительные привесы (толщина окисной пленки сильно возрастает), второй член в (9) может стать значительно больше первого, и при больших временах

$$m \approx 1/l \cdot \ln k_1(T)lt. \quad (10)$$

На рис. 3 видно (штриховая кривая), что соотношение (10) выполняется. Полученное значение l_0 (в дальнейшем по аналогии с тем, как это было сделано для термографического метода, проводится пересчет величины l и предэкспонента на единицу реакционной поверхности) составляло $4,8 \cdot 10^6$ см²/г. Зная l , можно из (9) определить $k_1(T)$. Построив для опытов, проведенных при различной температуре, зависимость $\ln k_1(T)$ от $1/T$, можно по углу наклона определить величину E , а следовательно, и k_{10} . Получено $E = 73$ ккал/моль, $k_{10} = 2,4 \cdot 10^{21}$ г/(см²·с).

Таким образом, определенный гравиметрическим методом кинетический закон имеет вид (для привеса на единицу реакционной поверхности m_0):

$$dm_0/dt = \frac{2,4 \cdot 10^{21} \cdot \exp - 73000/RT}{\exp 4,8 \cdot 10^6 m_0} [\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})]. \quad (11)$$

Следовательно, как неизотермический термографический, так и изотермический гравиметрический методы показали, что при окислении циркония в изученном диапазоне температур действует логарифмический закон окисления, причем оба метода дали примерно одинаковое значение энергии активации этого процесса, равное ≈ 72 ккал/моль. Если считать, что энергия активации характеризует температурную зависимость диффузии кислорода через слой окисла, которая в конечном счете и определяет суммарную скорость реакции, то равенство значений энергии активации, полученных разными методами, естественно. Полученный логарифмический закон окисления характерен для начальной стадии процесса, когда скорость реакции обусловлена переносом электронов или ионов через начальную тонкую пленку под действием электрического поля [1, 12], возникающего при хемосорбции кислорода на поверхности.

Для более толстых пленок существенной становится также термодиффузия ионов через слой окисла. В этом случае окисление можно описать сочетанием логарифмического и параболического законов, а реакции окисления, промежуточные между логарифмическими и параболическими в некотором ограниченном интервале времен (или толщин

пленок), удается приближенно описать степенным законом с показателем степени большим, чем для параболического закона. Действительно, на рис. 4 видно, что если вначале существует спрямление в координатах $m, \ln t$, свидетельствующее о том, что закон окисления логарифмический (отсутствие спрямления при малых временах вызвано, вероятно, пренебрежением начальной окисной пленкой, т. е. членом C в уравнении (9)), то с течением времени закон окисления меняется и становится степенным. При этом существует спрямление в координатах $\ln m, \ln t$, и в данном диапазоне времен показатель степени в законе окисления равен 2,3, что совпадает с полученными в ряде работ данными по кинетике окисления Zr [1]. Пересчет m на толщину окисной пленки (в предположении, что весь поглощенный кислород идет на образование слоя окисла) показывает, что смена законов окисления происходит при толщине пленки $\sim 90 \text{ \AA}$.

Можно сделать вывод, что полученные разными методами кинетические законы подобны, что указывает на применимость предложенного выше неизотермического термографического метода для определения кинетики взаимодействия металла с газом. При работе с прессованными образцами вследствие их большой суммарной поверхности реакции возможно получение кинетических данных в области достаточно низких температур, когда скорость тепловыделения гетерогенной реакции на единицу поверхности мала. Кроме того, применение неизотермического термографического метода может представить в некоторых случаях определенный интерес для изучения взаимодействия двойных конденсированных безгазовых систем (интерметаллиды, системы металл — не металл и т. д.), когда обычные гравиметрические и волюмометрические методы неприменимы.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
5/IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., «Мир», 1969.
2. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 9, 1.
3. В. В. Барелко, В. Г. Абрамов, А. Г. Мержанов. ЖФХ, 1969, 43, 11, 2828.
4. Ю. М. Григорьев. — В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. М., «Наука», 1975.
5. V. Ktonices. International J. Heat and Mass Transfer, 1966, 9, 3.
6. И. М. Федорченко, Р. А. Андриевский. Основы порошковой металлургии. Киев, Изд. АН УССР, 1961.
7. Г. Л. Миллер. Цирконий. М., ИЛ, 1955.
8. В. И. Розенбанд, В. А. Чичев, Л. Ф. Афанасьева. ФГВ, 1976, 12, 1.
9. В. С. Волькенштейн. Скоростной метод определения теплофизических характеристик материалов. Л., «Энергия», 1971.
10. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева и др. Определение удельной поверхности порошкообразных тел по сопротивлению фильтрации разреженного воздуха. М., Изд-во АН СССР, 1957.
11. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Н. А. Зеленов. Измерительная техника, 1971, 4.
12. К. Хауффе. Реакции в твердых телах и на их поверхности. М., ИЛ, 1962.

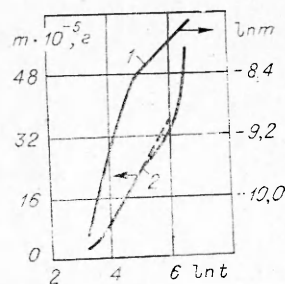


Рис. 4. Диаграмма, отражающая смену кинетического закона окисления со временем (весовой метод, таблетка циркония $m = 0,2 \text{ г}$, $T = 265^\circ\text{C}$).

1 — степенной закон, $n = 2,3$;
2 — логарифмический закон.