

**О МЕХАНИЗМЕ ГОРЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В УСЛОВИЯХ СИЛЬНОЙ ДИССОЦИАЦИИ
(НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ ТИТАН — ВОДОРОД)**

*Э. В. Агабабян, С. Л. Харатян, М. Д. Нерсисян,
А. Г. Мержанов*

(Ереван)

В работах по получению гидридов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1, 2] показано, что при горении переходных металлов в водороде в волне горения из-за диссоциации образуются слабо прогидрированные продукты (твердые растворы), а синтез гидридных фаз происходит при остывании продукта благодаря смещению термодинамического равновесия. Исходя из этого, для понимания механизма горения в таких системах процессы горения необходимо рассматривать в тесной связи с термодинамическим равновесием системы.

В настоящей работе исследовалось термодинамическое равновесие в системе титан — водород при $0 < p_{\text{H}_2} \leq 600$ торр и определялся брутто-состав $TiH_x(x)$ как функция температуры в изобарных условиях; рассчитывалась максимальная температура (T_r) и глубина гидрирования (x_r) в волне горения Ti в H_2 на основе полученных данных по равновесию; экспериментально определялись максимальная температура и глубина гидрирования в волне, а также скорости горения титана в водороде при $0 < p_{\text{H}_2} \leq 600$ торр и энергии активации ведущей стадии горения Ti в H_2 при $p_{\text{H}_2} < 1$ атм.

Методика эксперимента

Исследование равновесия и горения в системе Ti — H_2 проводилось манометрическим методом на стеклянной установке, схема которой приведена на рис. 1. Использовались ячейки двух типов: одна для проведения опытов по равновесию, другая для горения. Обе ячейки готовились из кварца, что позволило вести исследования до 1200°C . Ячейка для горения снабжалась тонкой кварцевой подставкой, на которую помещался образец, и дополнительными электропроводами для поджигания образца вольфрамовой спиралью, через которую пропусклся ток. Объем ячеек был намного меньше (в 100 раз) объема, предназначенного для измерения количества газа, вследствие чего поправкой на изменение давления газа, обусловленное нагревом ячейки, можно было пренебречь.

Давление газа в системе измерялось с помощью ртутного манометра (см. рис. 1) в интервале 0—760 торр. На одном манометре, непосред-

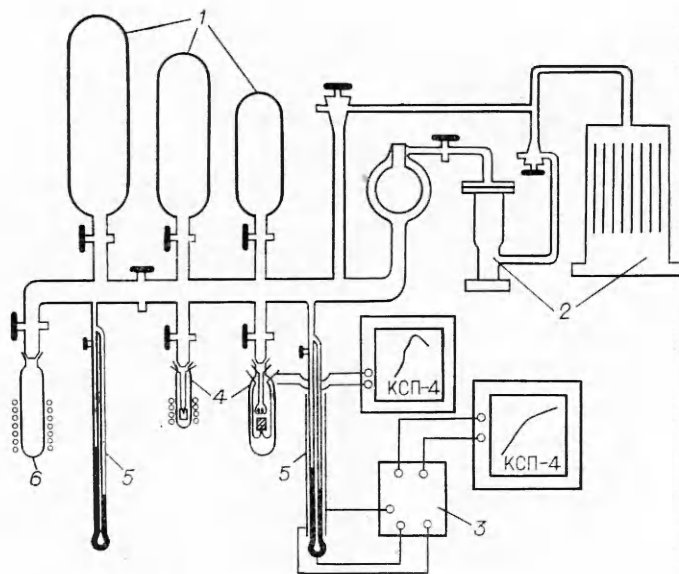


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — баллоны различной емкости; 2 — высоковакуумная система, позволяющая получать разрежение более 10^{-4} торр; 3 — датчик давления; 4 — реакционные ячейки; 5 — ртутные манометры; 6 — источник водорода.

ственно связанном с реакционной ячейкой, собирался емкостной датчик давления [3], сигнал которого усиливался усилителем Ф116/1, и вместе с опорным сигналом подавался на самописец КСП-4. Применение дифференциальной записи показаний ртутного манометра позволило регистрировать изменение давления газа в системе, возникающее вследствие поглощения водорода металлом, с точностью 0,5 торр.

При прохождении фронта горения по образцу давление газа в системе уменьшается, поэтому условия проведения эксперимента (вес образца, объем системы) выбирались такие, чтобы отклонение давления от первоначально заданной величины не превышало 5—10%. Таким образом, в первом приближении процесс горения протекал в изобарных условиях. Изобарность процесса при снятии равновесных кривых $x=f(T)$ достигалась многократным напуском или отводом соответствующего количества газа (величина которого измерялась и суммировалась для определения равномерного состава) дополнительными объемами.

Температура образца измерялась хромель-алюмелевой термопарой диаметром 200 мкм. Предварительными исследованиями показано, что в условиях экспериментов ($T=0-1000^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} < 1$ атм) гидрирование материала термопары и связанное с ним изменение его ЭДС не происходит. В опытах по горению титановой таблетки термопара вставлялась в узкое отверстие, проделанное на нижнем торце образца на глубину 4—5 мм, так чтобы она не закорачивалась нижним торцом таблетки. Это обеспечивало измерение температуры в центре образца. Проведены также некоторые измерения температуры горения с термопарой диаметром 70 мкм. Оказалось, что обе термопары дали идентичные результаты. Для получения удовлетворительной развертки процесса горения во времени запись изменения давления и температуры на самописцах проводилась на максимальных скоростях (5400 мм/ч).

В экспериментах использовался полидисперсный порошок титана марки ПТС чистотой 99,7%. Эксперименты проводились на цилиндрических таблетках, которые предварительно отжигались в вакууме

(10^{-4} торр) при 1000°C . После такой термообработки образцы имели светло-серый цвет (до термообработки — темно-серый). Источником чистого водорода служил предварительно изготовленный гидрид титана, который засыпался в кварцевую ампулу и нагревался до $500\text{--}800^{\circ}\text{C}$.

Результаты экспериментов

Равновесие в системе Ti—H₂. Равновесные изобарные кривые $x=f(T)$ получены при многократном нагревании и охлаждении образца. Как видно из рис. 2, наблюдается хорошее совпадение точек при прямом и обратном ходе нагрева. Равновесный состав рассчитывался по формуле

$$x = M\Delta pV \cdot \mu / mRT_{\text{к}}, \quad (1)$$

где m — вес образца металла; M — его атомный вес; μ — молекулярный вес газа; V — объем системы; $T_{\text{к}}$ — температура газа (комнатная); Δp — изменение давления газа в системе вследствие его поглощения или выделения; R — газовая постоянная.

На изобарных кривых (см. рис. 2) хорошо видны однофазные области γ -гидрида (низкотемпературная часть), β -твердого раствора водорода в титане (высокотемпературная часть) и изотермический скачок состава, который представляет $\gamma \rightarrow \beta$ -фазовое превращение ($\gamma + \beta$ — двухфазная область). С понижением давления водорода происходит расширение области гомогенности γ -фазы (нижняя граница области гомогенности меняется от $x=1,65$ до $1,4$ при $p=600$ и 100 торр соответственно) и уменьшение растворимости водорода в β -Ti.

Зависимость равновесного содержания водорода в β -Ti как функцию от температуры и давления с точностью до 10% можно описать следующим уравнением:

$$x = 1,2 \cdot 10^{-3} \sqrt{p} \exp(7000/RT), \quad \text{при } 0 < p \leq 600 \text{ торр}, 0,25 \leq x \leq 1,0$$

или для давления диссоциации

$$p = 5,1 \cdot 10^5 \cdot x^2 \exp(-14000/RT).$$

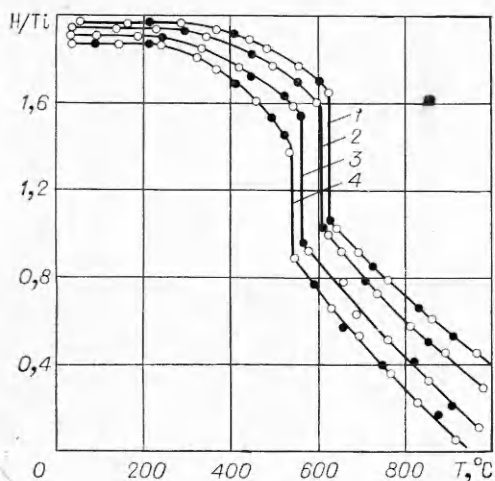


Рис. 2. Равновесные кривые состав — температура для системы Ti—H₂ при давлении водорода 600 (1), 400 (2), 200 (3) и 100 (4) торр (светлые точки — нагрев, темные — охлаждение).

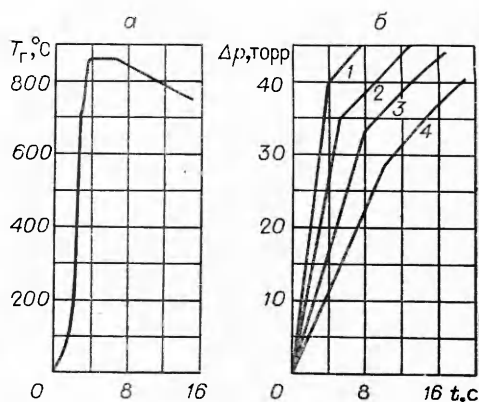


Рис. 3. Термограмма горения (а) и кривые поглощения водорода титаном при горении Ti в H₂ (б).

p , торр: 1 — 600, 2 — 400, 3 — 300, 4 — 100.

При понижении давления водорода наблюдается также смещение температуры фазового перехода T_* в сторону низких температур, что можно описать следующим уравнением:

$$p = 2,5 \cdot 10^9 \exp(-27500/RT_*).$$

Описанный ход кривых $x=f(T)$ лишь качественно согласуется с [4]. Наблюдаемые различия в значениях T_* составляют 20—30°C, а в составе при $x \leq 1$ до ~15%. Это, по-видимому, связано с тем, что титан, использованный в данной работе, отличается от того, который использовался в [4]. Следовательно, применение литературных данных по равновесию в системе Ti—H₂ привело бы к ошибкам при расчете параметров горения.

Горение Ti в H₂. Образцы титана для опытов по горению готовились прессованием порошка в цилиндрические таблетки. Параметры таблетки: диаметр 10 мм, высота 10—14 мм, относительная плотность $\Delta=0,6$. В ходе горения проводилась одновременная регистрация температуры образца и изменения давления газа в системе. Следует отметить, что метод непрерывной регистрации количества поглощенного газа в ходе горения уже был применен в работах по азотированию [5] и гидрированию [2] переходных металлов путем непрерывного взвешивания образца в ходе горения. Манометрический метод, использованный в данной работе, представляется более простым и надежным, а при работе с водородом еще и более чувствительным.

На рис. 3 приведены термограмма горения (а) и кривые изменения давления в системе (б) при горении Ti в H₂. Как видно из рис. 3, б, кривые имеют излом, аналогичный тому, который наблюдался в работе [2] при гравиметрическом исследовании горения Ti в H₂ при давлениях водорода выше атмосферного. Наличие излома, как и в [2], связано с достижением фронта горения нижнего торца таблетки, после которого идет стадия догорания. Глубина превращения в волне горения x_r определялась по формуле (1), где вместо Δp бралось значение убыли давления газа в момент наступления излома. Кривые $\Delta p-t$ до момента появления излома идут по прямой, что свидетельствует о стационарном распространении волны горения. Стационарная скорость горения определялась по формуле

$$U_r = h/t_r,$$

где t_r — время процесса до появления излома; h — высота таблетки. Температура горения T_r определялась как максимальная температура на термограмме горения (см. рис. 3, а). Из сказанного следует, что в одном эксперименте определяются все основные характеристики горения.

Почти во всех опытах в период прогрева на термограмме наблюдался ломаный участок (при $T \sim 650-800^\circ\text{C}$), который, по-видимому, связан с $\alpha \rightarrow \beta$ -фазовым переходом в Ti, уже содержащем некоторое количество водорода (известно, что водород понижает температуру $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода в Ti). Таким образом, можно утверждать, что волна горения перемещается над β -титаном и в зоне горения происходит растворение водорода в β -титане. Из-за малости теплоты фазового перехода в Ti (~0,9 ккал/(г·атом) [6]) по сравнению с теплотой растворения водорода в β -титане (~14 ккал/(г·атом H) [7]), он, по-видимому, не влияет на скорость горения.

На рис. 4 приведены зависимости максимальной температуры и глубины гидрирования в волне горения, а также скорости горения от давления водорода. Видно, что с понижением давления водорода наблюдается уменьшение значений всех трех параметров горения. При давлении водорода 50 торр таблетка Ti уже не горит — наступает предел горения по давлению.

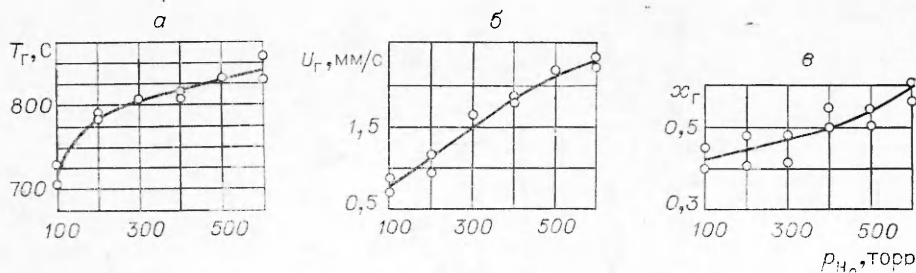


Рис. 4. Зависимость температуры горения (а), глубины гидрирования в волне (в) и скорости горения (б) от давления водорода.

Полученные данные хорошо согласуются с аналогичными результатами при $p_{H_2} > 1$ атм [2].

Интересная особенность экспериментов по горению Ti в H_2 состоит в том, что при нагреве в вакууме (10^{-4} торр) при $T = 1000^\circ C$ происходит практически полная дегазация сгоревшего образца и он возвращается в исходное состояние. Отсюда следовало, что все измерения можно было проводить лишь на одном образце. Однако после такой вакуумной термообработки при напуске водорода образцы могли воспламеняться даже при $T = -50^\circ C$. Во избежание этого нежелательного явления проводилась частичная дезактивация образца. Это достигалось напуском воздуха в ячейку с образцом и дальнейшей откачкой до 10^{-4} торр при комнатной температуре. При напуске воздуха в ячейку поглощения газа и связанного с ним разогрева таблетки не наблюдалось. После такой операции таблетка не воспламенялась в водороде при комнатной температуре и хорошо воспроизводила данные предыдущих опытов.

Обсуждение результатов

Из экспериментальных данных следует, что при горении Ti в H_2 в волне горения образуется β -твердый раствор водорода в Ti. Адиабатический разогрев экзотермического растворения с учетом линейной зависимости теплоты растворения от глубины гидрирования x ($H_x = Q_p \cdot x$ [8]) можно рассчитать из соотношения

$$T_r = T_k + Q_p / \bar{c}_p(T, x) \cdot x, \quad (2)$$

где Q_p — тепловой эффект растворения (образования β -твердого раствора предельного состава $TiH_{1,0}$, равный 14 ккал/моль); $\bar{c}_p(T, x)$ — среднее значение теплоемкости. В расчетах брались значения $\bar{c}_p = 8,5 - 10$ ккал/(моль·град) ($T = 0 \div T_r$ и $x = 0 \div x_r$) из литературных данных для чистого Ti [9] и некоторых гидридных фаз [4, 10].

Чтобы рассчитать температуру горения по формуле (2), необходимо знать глубину гидрирования в волне горения. Обе эти величины можно определить, если предположить, что в волне горения устанавливается термодинамическое равновесие. Тогда для расчета T_r и x_r необходимо решить систему из уравнения равновесия $x = f(T)$ и уравнения (2). На рис. 5 показано графическое решение этой системы, а в таблице сопоставлены расчетные значения максимальной температуры и глубины гидрирования в волне с экспериментальными величинами. Как видно, согласие между экспериментом и расчетом хорошее. Это говорит о правоте выбранного способа расчета характеристик горения и, в частности, что в волне горения устанавливается термодинамическое равновесие.

В [11] теоретически рассмотрена задача о распространении волны горения при неполном превращении вещества во фронте горения. Это

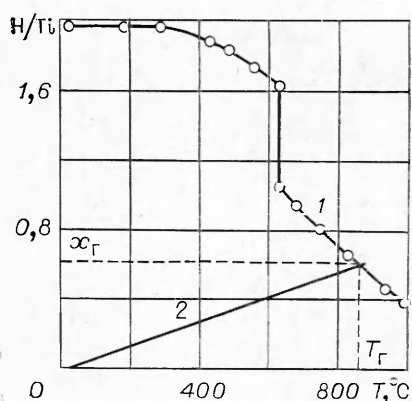


Рис. 5. Графическое определение максимальной температуры и глубины гидрирования в волне горения Ti в H₂.

1 — кривая равновесия; 2 — уравнение адиабатического разогрева.

так называемая модель горения второго рода, где связь между линейной скоростью горения, температурой и глубиной превращения в волне горения сильно зависит от кинетического закона тепловыделения в волне горения. Одной из таких моделей является модель высокотемпературной диссоциации, которой соответствует рассмотренная система Ti — H₂.

Зависимость скорости распространения волны горения от остальных параметров в [11] имеет вид:

$$U_{\text{г}}^{\text{н}} = \frac{\chi c_p R T_{\text{г}}^2 k_0 \exp(-E/RT_{\text{г}})}{Q_p x_{\text{г}} E f(x_{\text{г}})}, \quad (3)$$

где χ — температуропроводность образца, а вид функции $f(x_{\text{г}})$ зависит от кинетического закона тепловыделения в волне горения. Согласно [12], при образовании твердых растворов в режиме горения, если нет фильтрационных затруднений, кинетический закон тепловыделения в волне горения соответствует кинетическому уравнению реакции первого порядка (регулярный режим растворения). Выражение $f(x_{\text{г}})$ для реакции первого порядка имеет следующий вид [11]:

$$f(x_{\text{г}}) = x_{\text{г}} + (1 - x_{\text{г}}) \ln(1 - x_{\text{г}}). \quad (4)$$

Если подставить это выражение в (3), то после преобразования и логарифмирования получим

$$\lg \left\{ \frac{U_{\text{г}}^2 x_{\text{г}}}{T_{\text{г}}} [x_{\text{г}} + (1 - x_{\text{г}}) \ln(1 - x_{\text{г}})] \right\} = \lg \left(\frac{\chi R k_0 c_p}{Q_p E} \right) - \frac{E}{2,3RT_{\text{г}}}. \quad (5)$$

Таким образом, существует прямолинейная зависимость в координатах $\lg \left\{ \frac{U_{\text{г}}^2 x_{\text{г}}}{T_{\text{г}}} [x_{\text{г}} + (1 - x_{\text{г}}) \ln(1 - x_{\text{г}})] \right\} - 1/T_{\text{г}}$, и по наклону прямой можно определить энергию активации процесса.

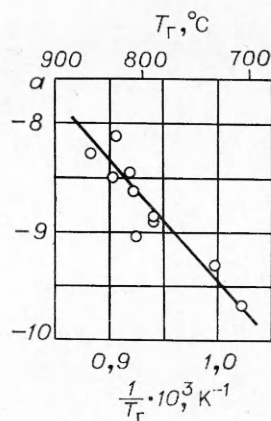
Проведенные опыты по горению титановой таблетки показали, что в условиях настоящих экспериментов (дисперсность порошка, плотность прессования, давление газа) реализуется кинетический режим горения с образованием твердых растворов (сопротивление фильтрации мало) и здесь применимы приведенные выше рассуждения.

p_{H_2} , торр	$T_{\text{г}}$, °C	$x_{\text{г}}$	p_{H_2} , торр	$T_{\text{г}}$, °C	$x_{\text{г}}$
600	860 (855)	0,58 (0,6)	200	785 (775)	0,4 (0,47)
	830	0,62		790	0,48
400	810 (820)	0,5 (0,55)	100	705 (725)	0,4 (0,43)
	815	0,57		730	0,46

Примечание. В скобках приведены данные расчета.

Рис. 6. Спрямление экспериментальных данных по формуле (5) (левая часть уравнения обозначена через a и отложена на оси ординат).

На рис. 6 представлены результаты обработки экспериментальных данных по горению Ti в H₂ по уравнению (5). Видно, что экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую. Значение энергии активации, рассчитанной по наклону этой прямой, оказалось равной 5 ккал/моль. Так как при горении Ti в H₂ в волне горения образуется β-твердый раствор, то найденное значение E относится к процессу растворения водорода в β-титане. Близкое этому значению энергии активации, равное 6,5 ккал/моль, найдено в [13] при исследовании кинетики гидрирования β-титана в изотермических условиях при $T=650-1000^\circ\text{C}$.



Поступила в редакцию
27/VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3, 675.
2. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсисян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1977, 13, 6, 943.
3. С. И. Соловьев, Ю. Н. Лызлов. ПТЭ, 1976, 2, 205.
4. Гидриды металлов. Под ред. В. Мюллера и др. М. Атомиздат, 1973.
5. И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин, А. Г. Мержанов. Отчет по теме: «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез неорганических соединений». Черногловка, 1971.
6. С. Л. Харатян. Канд. дис. Ереван, 1977.
7. M. Nagasaka, T. Yamashina. J. Less-Common metals, 1976, 45, 1, 53.
8. Соединения переменного состава. Под ред. Ормонта. Л., «Химия», 1969.
9. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. И. К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976.
10. М. М. Антонова. Свойства гидридов металлов. Справочник. Киев, «Наукова думка», 1975.
11. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
12. А. Г. Мержанов, Э. Н. Руманов. Изв. АН СССР. Металлы, 1977, 3, 188.
13. R. I. Wasilewsky, G. L. Kekel. Metallurgia, 1954, 11, 225.

О ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ И МЕХАНИЗМЕ ПОСЛОЙНОГО ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

А. Н. Питюлин, В. А. Щербаков, И. П. Боровинская,
А. Г. Мержанов

(Черногловка)

Как показано в [1], сжигание порошка металлов в среде азота является эффективным способом получения тугоплавких нитридов, широко используемых в современной технике, поэтому изучение механизма горения систем металл — газ вызывает большой интерес. Впервые закономерности фильтрационного горения металлов изучены в работах [2, 3]. На основе полученных экспериментальных данных сформулированы некоторые представления о механизме горения. Предельный