

4. У. Хендерсон, Х. Вудс, Ж. Поплин. В сб. Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 207.
5. Т. Бржустовский, И. Глассмен. В сб. Гетерогенное горение. М., «Мир», 1967, с. 91.
6. Л. А. Клячко. ФГВ, 1969, 5, 3
7. А. Масек, J. M. Semple. Combustion Science and Technology, 1969, 1.
8. А. Масек, J. M. Semple. Thirteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, Pa, 1971.
9. А. Масек. Fourteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, Pittsburg, Pa, 1973.
10. G. Moham, F. A. Williams. AIAA J., 1972, 10, 6.
11. Д. Гиршфельдер, У. Кертис, Я. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М., 1961.
12. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. II. М., Изд-во АН СССР, 1962.
13. D. B. Spalding. Fuel, 1951, 30, 6.

УДК 541.124

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ АЗОТИРОВАНИИ ЦИРКОНИЕВЫХ НИТЕЙ

*А. Г. Мержапов, Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян,
Л. Б. Машкинов, Ж. С. Вартамян
(Черноголовка)*

Для построения количественной теории воспламенения и горения металлов в газообразном окислителе, а так же для понимания макроскопического механизма образования тугоплавких соединений в СВС-процессах [1] необходимо знание кинетических законов реагирования металлов с газами. Здесь особый интерес представляют законы выделения тепла при больших скоростях протекания процесса (сравниваемых со скоростями превращений в волне горения). Тем не менее этот вопрос в литературе практически не освещается, что связано прежде всего с методическими трудностями получения кинетической информации о быстроте протекающих высокотемпературных процессах. Отметим также, что данные по кинетике газопоглощения или роста слоев продуктов реакции (как это обычно делается [2]), трудно переносить на кинетику тепловыделения. Последнее особенно существенно для случаев, если вследствие реакции образуются неоднородные продукты с широкими областями гомогенности и разными тепловыми эффектами в каждой фазе.

В работе [3] получение кинетической информации было основано на использовании решения обратной задачи теории воспламенения [4]. В настоящей работе для решения этой задачи применен быстродействующий проволочный калориметр, представляющий собой усовершенствованную электротермографическую установку [5, 6], на основе которой проведено изучение кинетики тепловыделения при азотировании циркониевых нитей в диапазоне температур $1300 \div 1850^\circ\text{C}$ и временах реагирования металла с газом $t_p \leq 1$ с.

Методика эксперимента

Отличие используемой в настоящей работе экспериментальной установки от ранее описанных вариантов заключается в осуществлении специального закона нагрева нити. Нить исследуемого металла, находящаяся в поперечном потоке газообразного окислителя, при помощи

автоматического быстродействующего терморегулятора скачкообразно нагревается электрическим током до заданной постоянной температуры, которая по мере реагирования металла с газом поддерживается неизменной. Применяемый терморегулятор — это транзисторный усилитель постоянного тока с гальваническими связями. Время установления постоянства температуры для нитей диаметром $d=100-150$ мкм составляет $20 \div 50$ мс. Измерение и регулирование температуры нити осуществляется оптическим способом [6].

В опытах за протеканием химической реакции следили как по количеству выделенного реакцией тепла, так и по толщине образующихся на нити пленок продуктов реакции. Действительно, для термически безградиентного режима нагрева нити в стационарных условиях ($T=\text{const}$) имеет место уравнение теплового баланса

$$q'(t) + P(t) - q_T = 0. \quad (1)$$

Здесь $q'(t)$ — скорость химического тепловыделения на нити; $P(t)$ — электрическая мощность; q_T — суммарные (конвективные и лучистые) теплотери от нити в окружающую среду¹. Из соотношения (1) следует, что для экспериментального определения скорости химического теп-

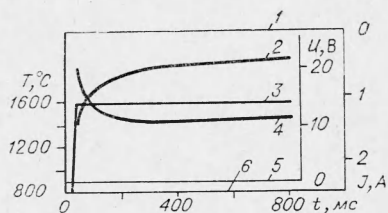


Рис. 1. Оциллограмма записи изменений напряжения (2), температуры (3) и величины тока (4) во времени при постоянной температуре (1, 5, 6 — нулевая линия тока, напряжения и температуры).

ловыделения $q'(t)$ в опыте необходимо измерять значение электрической мощности $P(t)$ и величину теплотери q_T . Последняя может быть найдена либо предварительной градуировкой, либо непосредственно в каждом конкретном эксперименте из соотношения (1) после прекращения химической реакции (при $t \rightarrow \infty$, $q'(t) \rightarrow 0$). Количество выделенного реакцией тепла $q(t)$ определяется интегрированием соотношения (1). Получив серию кинетических кривых $q'(t)$ при различных температурах нити, эм-

пирически подбирается вид кинетической функции $q' = f(q, a, b)$ и определяются входящие в нее величины (энергия активации, предэкспоненциальный множитель и т. п.).

При наблюдении за протеканием химической реакции по толщине образующихся пленок продуктов проводятся периодические металлографические исследования поперечного сечения нитей, подвергнутых изотермическому нагреву различной длительности.

В опытах, проведенных в настоящей работе, использовались циркониевые нити диаметром $d=100$ мкм. Чистота циркония 99,95%. Применялся газообразный азот марки о. ч. Скорость потока азота во всех экспериментах составляла 18 см/с. Типичная оциллограмма записи электрических и тепловых величин, на основе которых проводилось измерение скорости химического тепловыделения $q'(t)$ и количества выделенного реакцией тепла $q(t)$, представлена на рис. 1. Отсюда видно, что при постоянной реакционной температуре нити имеет место значительное изменение электрической мощности, в результате чего возможно экспериментальное нахождение величины скорости тепловыделения $q'(t)$.

Результаты эксперимента

Азотирование нитей проводилось в температурном интервале $1300 \div 1850^{\circ}\text{C}$, т. е. при температурах ниже плавления Zr.

¹ Величина q_T в условиях изотермического эксперимента от времени не зависит.

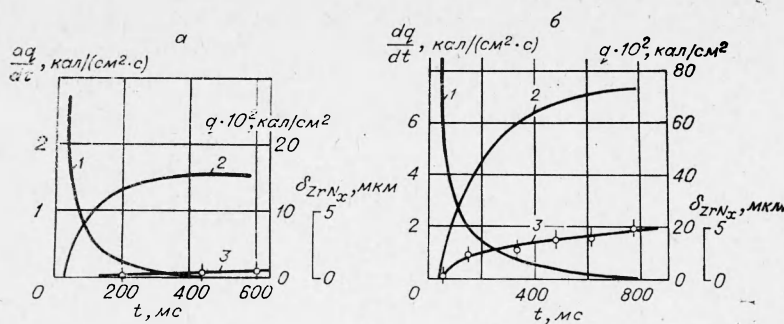


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения (1), количества выделенного тепла (2) и толщины пленки продуктов реакции (3) от времени при температуре 1520 (а) и 1760 °С (б).

На рис. 2 для иллюстрации приведено изменение величин q' и q во времени при различных температурах нити. Здесь же нанесены кривые роста пленки продуктов реакции, полученных на основе металлографических измерений. Видно, что скорость химического тепловыделения q' резко уменьшается со временем и падает до нуля. При этом кривая, выражающая зависимость количества выделенного реакцией тепла q от времени быстро насыщается. Время полного прекращения реакции в температурном интервале 1300 ÷ 1850 °С 0,4 ÷ 1,0 с.

Результирующие кинетические кривые $q'(q)$ для различных значений температур построены на рис. 3. Дальнейшая задача состоит в нахождении вида кинетической функции $q' = f(q, a, b)$. Поиск аппроксимирующей функции f проводился в классе степенных и экспоненциальных (логарифмических) функций (известных для процессов взаимодействия металла с газом [2, 7, 8]). Оказалось, что лишь экспоненциальный закон в виде

$$q' = K_1 \exp(-K_2 q).$$

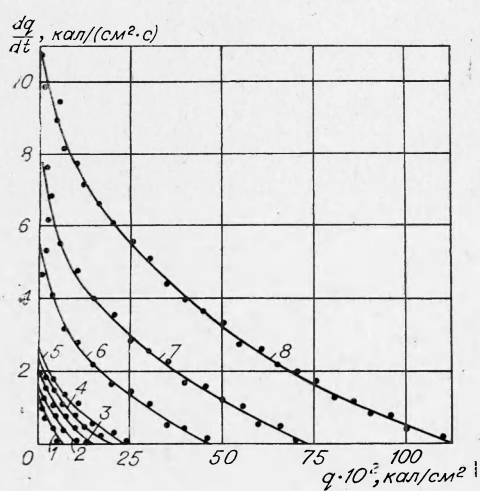


Рис. 3. Зависимость скорости химического тепловыделения от количества выделенного тепла при азотировании циркониевой нити. Т, °С: 1—1350; 2—1460; 3—1520; 4—1585; 5—1620; 6—1700; 7—1760; 8—1830.

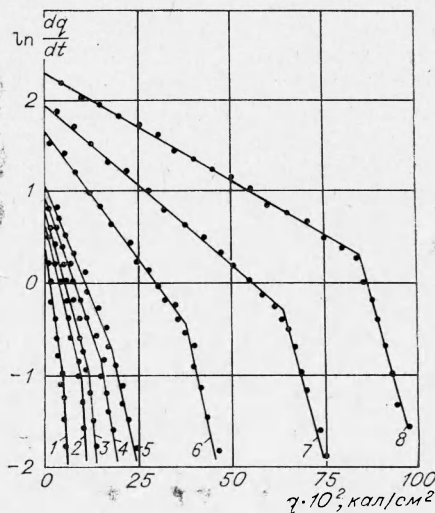


Рис. 4. Зависимость логарифма скорости химического тепловыделения от количества выделенного тепла при азотировании циркониевой нити (обозначения аналогичны рис. 3).

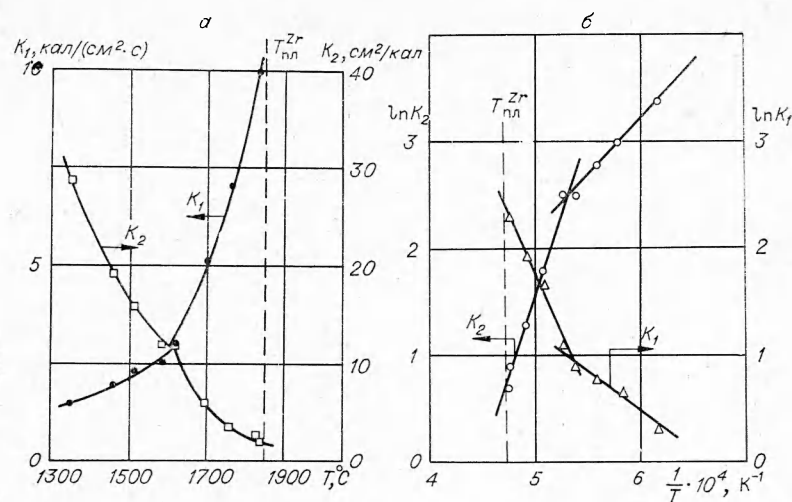


Рис. 5. Температурная зависимость констант K_1 и K_2 (а) и их аррениусовские метаморфозы (б).

удовлетворительно описывает характер изменения скорости химического тепловыделения при азотировании циркония в исследованном температурном интервале. Об этом свидетельствует хорошее спрямление величин в координатах $\ln q'$, q , представленное на рис. 4. Характерно, что при спрямлении кинетических кривых наблюдается излом, наступающий на последних стадиях протекания процесса (после выделения около 80% общего количества тепла при каждой температуре). Численная обработка кинетических кривых проводилась по первой (основной) стадии протекания реакции (до появления излома¹) в полупологарифмических координатах.

Как следует из уравнения прямой $\ln q' = \ln K_1 - K_2 q$, значение K_2 равно тангенсу угла наклона прямой, а условие $q=0$ дает величину K_1 . Зависимость констант K_1 и K_2 от температуры и ее спрямление в аррениусовских координатах приведены на рис. 5. Отсюда видно, что обе константы экспоненциально зависят от температуры, однако характер этих зависимостей для обеих величин различен: с ростом температуры K_1 увеличивается, а K_2 — падает. Наряду с этим, наблюдается изменение температурной зависимости для обеих констант при температуре 1600°C.

В результате обработки экспериментальных данных по азотированию циркониевых нитей для констант в законе (2) получены следующие выражения:

$$T = 1300 \div 1600^\circ\text{C};$$

$$K_1(T) = 1,47 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{15000}{RT}\right) \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}),$$

$$K_2(T) = 3,9 \cdot 10^{-2} \exp\left(\frac{21500}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{кал};$$

$$T = 1600 \div 1850^\circ\text{C};$$

$$K_1(T) = 6,16 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{46000}{RT}\right) \text{ кал}/(\text{см}^2 \cdot \text{с}),$$

$$K_2(T) = 1,7 \cdot 10^{-6} \exp\left(\frac{59000}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{кал}.$$

¹ «Природа» излома в данной работе не выяснилась.

Обсуждение результатов

Согласно диаграмме фазового состояния [9] при взаимодействии циркония с азотом наряду с нитридом ZrN образуются твердые растворы внедрения (α - и β -типа) с широкой областью гомогенности. Образование всех этих продуктов сопровождается выделением тепла. Так, для α -твердого раствора азота в цирконии наибольшее¹ значение теплового эффекта реакции составляет 20 ккал/моль [10], что сравнимо с теплотой образования ZrN ($Q=87$ ккал/моль [10]). Многофазность продуктов взаимодействия циркония с азотом находит отражение в найденном кинетическом законе азотирования нитей.

Отметим особенности полученного кинетического уравнения. Экспоненциальный закон, описывающий кинетику тепловыделения при азотировании циркониевых нитей в широком температурном интервале ($\Delta T \approx 600^\circ$), отличается от известных [2] кинетических законов тем, что его нельзя представить в виде произведения двух функций, одна из которых зависит только от температуры, а другая — от глубины превращения.

Кинетика химического тепловыделения по данному закону характеризуется двумя константами (K_1 и K_2), экспоненциально зависящими от температуры. Константа K_1 находится из условия $q=0$ и определяет начальную скорость гетерогенного взаимодействия металла с газом. Константа K_2 характеризует темп уменьшения скорости реакции по мере протекания процесса (степень кинетического торможения) и определяется параметрами транспорта газа в металле или в пленке продуктов реакции (в зависимости от того, что лимитирует скорость протекания процесса). Величина K_2^{-1} численно равна тому значению q , при котором скорость тепловыделения уменьшится в e раз. Уменьшение K_2 при возрастании температуры означает, что при высоких температурах кинетическое торможение реакции выражено слабее, чем при низких. Этот вывод находится в согласии с литературными данными [2], в которых сообщается о переходе законов окисления некоторых переходных металлов (Zr , Ti , Ta) от логарифмического к параболическому и далее к линейному при увеличении температуры от 200 до $1000^\circ C$. Интересно отметить, что в нашем случае уменьшение степени кинетического торможения проявляется в рамках одного закона в довольно широком температурном интервале.

При наличии многофазности продуктов реакции, возможная смена лимитирующей стадии процесса при изменении температуры должна приводить к изменению коэффициентов, входящих в кинетическое уравнение. Как следует из данных рис. 5, при $T=1600^\circ C$ имеет место изменение температурной зависимости K_1 и K_2 , характеризующих процесс азотирования циркониевых нитей. При этом значения «энергий активации» обеих констант существенно увеличиваются. Данное обстоятельство может быть объяснено сменой лимитирующей стадии процесса азотирования нитей.

При низких температурах ($1300 \div 1600^\circ C$), как видно из рис. 2, *а*, нитридная пленка² заметной толщины (~ 1 мкм) образуется лишь на последних стадиях протекания реакции. В этом случае химическое тепловыделение обусловлено главным образом растворением азота в металле (лимитирующим процессом является диффузия азота в металле). При более высоких температурах ($> 1600^\circ C$) пленка образуется на поверхности с самого начала процесса (см. рис. 2, *б*), а химическое тепло-

¹ Согласно [10], теплоты образования твердых растворов внедрения линейно возрастают с ростом концентрации внедренного в решетку металла азота.

² Под термином «нитридная пленка» здесь подразумевается суммарная пленка, образованная слоями α -твердого раствора азота в цирконии и нитрида циркония.

