

## МАКРОКИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНА С УГЛЕРОДОМ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА

*В. А. Князик, А. Г. Мержанов, В. Б. Соломонов, А. С. Штейнберг  
(Черноголовка)*

В настоящее время в связи с интенсивным развитием исследований по теории и практике процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) одной из наиболее актуальных становится проблема изучения макрокинетики высокотемпературных экзотермических реакций в смесях порошков. Цель данной работы заключается в исследовании взаимодействия титана с углеродом при высоких температурах. В практике исследований по СВС система титан — углерод в качестве модельной изучена наиболее подробно [1—3].

Один из наиболее информативных методов изучения макрокинетики экзотермических реакций состоит в экспериментальном определении характеристик теплового взрыва (ТВ) [4]. Однако использование классической методики исследования ТВ для изучения макрокинетики СВС-реакций связано с большими экспериментальными трудностями, так как эти реакции начинают идти с заметными скоростями лишь при достаточно высоких температурах. Можно согласиться на единственную работу такого плана по ТВ железоалюминиевого термита [5].

В предлагаемой работе для изучения реакции, протекающей в смеси порошков титана и графита, используется вариант ТВ — так называемый электротепловой взрыв (ЭТВ), отличительная особенность которого — нагрев образца до воспламенения не за счет внешнего теплообмена, а путем пропускания через него электрического тока. Для кинетических и технологических приложений методика ЭТВ впервые предложена в [6, 7]. Она позволяет нагревать образцы до весьма высоких температур. Электротепловой взрыв в кинетическом плане имеет следующие достоинства:

- а) при достаточно интенсивном джоулевом нагреве в широком диапазоне изменения параметров внешние тепловые потери не учитываются;
- б) варьируя темп нагрева, можно получить дополнительную информацию о кинетике реакций.

Макрокинетика реакций, протекающих в ЭТВ, исследуется по методологической схеме, близкой к используемой в случае ТВ в его традиционном варианте. Так, в работе [8] показано, что в ЭТВ-экспериментах с варьируемой от опыта к опыту постоянной мощностью джоулевого нагрева  $P$  можно из зависимости периода индукции от  $P$  определить энергию активации, а при наличии дополнительной информации о тепловом эффекте и виде закона реакции также вычислить предэкспонент.

В [6] экспериментально исследован ЭТВ в системе титан — углерод при ослабленном теплоотводе от торцов цилиндрического образца, зажато между электродами. В результате обработки термограмм получены численные значения энергии активации и предэкспонента для эффективной константы скорости твердофазного взаимодействия в этой системе.

### Описание установки и методики эксперимента

Установка по исследованию ЭТВ в основных узлах аналогична описанной в [6, 7], но отличается большей мощностью, что принципиально расширяет возможности исследования механизма взаимодействия при температурах выше температуры воспламенения образца. Новым элементом является схема перемножения для регистрации мощности, а также более удобная пирометрическая методика, позволяющая регистрировать термограммы процесса в интервале температур 1200—3500 К с точностью 5%.

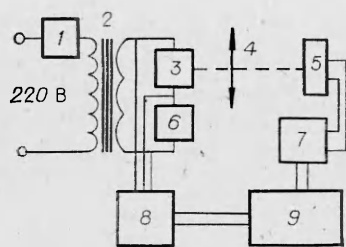


Рис. 1. Принципиальная схема установки.

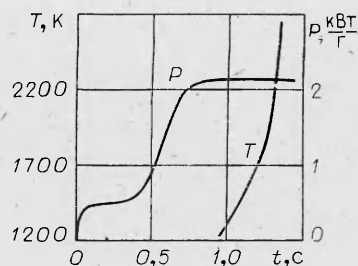


Рис. 2. Характерный вид зависимости электрической мощности и температуры поверхности образца от времени в надкритических условиях.

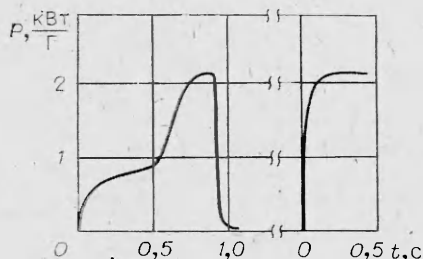


Рис. 3. Зависимость джоулевой мощности от времени в эксперименте с прерыванием нагрева.

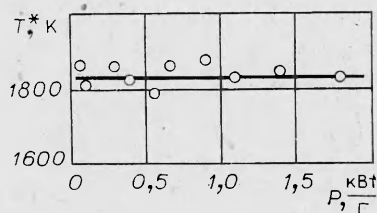


Рис. 4. Зависимость температуры воспламенения от мощности внешнего источника тепла, затрачиваемой на нагрев образца.

Принципиальная схема установки изображена на рис. 1. Образец 3 — таблетка, спрессованная из стехиометрической смеси титана марки ПТМ и чешуйчатого графита, греется электрическим током до воспламенения. Нагрев осуществляется мощным понижающим трансформатором 2, который позволяет пропускать через образец токи до  $10^4$  А.

Уровень мощности джоулева нагрева задается с помощью тиристорного регулятора мощности 1. На выходе регулятора получается переменное несинусоидальное напряжение, поэтому практически невозможно определить величину мощности, измеряя порознь ток и напряжение. В этой связи для регистрации мощности нагрева образца служит следующая система. Последовательно с образцом включено балластное сопротивление 6, падение напряжения на котором пропорционально току через образец. Напряжения с образца и с балластного сопротивления подаются на вход перемножителя 8, собранного на микросхеме 140МА1, на выходе которого формируется напряжение, пропорциональное усредненному по времени произведению входных сигналов, т. е. мощности. Мощность регистрируется шлейфовым осциллографом Н117/1 9.

Температура поверхности образца определяется по интенсивности его свечения. Для этого изображение образца с помощью линзы 4 фокусируется на входной диафрагме фотодиода ФД7 5, сигнал с которого через усилитель постоянного тока 7 также подается на шлейфовый осциллограф. Для градуировки системы измерения температуры используется эталонная вольфрамовая лампа СИРШ6-100.

### Результаты эксперимента

Для исследования закономерностей высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в процессе развития ЭТВ регистрировали временные зависимости джоулевой мощности нагрева образца  $P$  и температуры его поверхности  $T$ . Характерный вид этих кривых в надкритических условиях приведен на рис. 2. Видно, что  $P$  в некоторый момент

времени возрастает, что с учетом особенностей конструкции силового трансформатора и тиристорного регулятора можно объяснить падением электросопротивления образца. В ряде экспериментов электрический нагрев после увеличения джоулевой мощности прекращался. При повторном нагреве уровень мощности сразу оказывался высоким (рис. 3). Этот эффект можно объяснить спеканием образца. После спекания и вплоть до завершения ЭТВ уровень мощности остается практически постоянным.

Зависимость температуры от времени в низкотемпературной области имеет линейный характер, соответствующий нагреву образца электрическим током, когда тепловыделение, обусловленное химической реакцией, и внешние теплопотери еще пренебрежимо малы по сравнению с джоулевой мощностью. Конец этого участка соответствует воспламенению образца. Как видно из рис. 4, величина температуры воспламенения с точностью до разброса  $\pm 30$  К остается постоянной и равной  $\sim 1850$  К вне зависимости от уровня электрической мощности. В связи с близостью температур воспламенения и плавления титана ( $T_{пл} = 1940$  К) естественно предположить, что воспламенение образца в этих условиях связано с фазовым переходом в смеси. Это можно объяснить увеличением удельной поверхности взаимодействия реагентов вследствие капиллярного растекания титана по поверхности углерода [2, 3]. Тот факт, что температура поверхности образца при этом оказывается несколько ниже  $T_{пл}$  титана, по-видимому, связан с тем, что из-за лучистого теплоотвода температура поверхности ниже температуры центра образца. Образец будет воспламеняться внутри в тот момент, когда температура его поверхности еще не достигла  $T_{пл}$  титана. Верхняя оценка перепада температур между поверхностью и центром образца при этом дает значение, соответствующее с точностью до ошибки эксперимента измеренной температуре воспламенения.

Наличие в определенных условиях (интенсивный теплоотвод, высокий уровень мощности постороннего источника) связи между воспламенением системы титан — углерод и плавлением титана показано ранее в экспериментах по высокотемпературному взаимодействию титановых питей с покрытием из сажи [2].

Рассмотрим изменение температуры во времени после воспламенения образца. Характерная особенность этого участка термограммы — близкий к линейному рост температуры в интервале от 2000 до 3000 К. Учитывая, что при столь быстром разогреве образца внешние теплопотери малы и не влияют на вид термограммы, можно сделать вывод о независимости скорости реакции от температуры в этой области температур. Так может получиться в двух случаях: либо взаимодействие протекает по нулевому порядку и является термически неактивированным, либо энергия активации велика, но скорость реакции сильно падает с глубиной так, что в результате один фактор компенсирует другой. Если бы реализовался второй случай, то, варьируя мощность электрического нагрева в области, где она сравнима с мощностью химического источника тепла, мы бы получили отклонение зависимости температуры образца от времени от линейной. Такое отклонение не зарегистрировано вплоть до мощностей нагрева, равных химической мощности. Значит, в температурной области от 2000 до 3000 К ведущая стадия данной реакции протекает по нулевому порядку и является термически неактивированной. Это позволяет сделать некоторые заключения о механизме процесса.

Выше установлено, что интенсивное тепловыделение начинается после плавления титана. Значит, реакция идет с участием жидкой фазы. Поскольку энергия активации мала, наиболее вероятно, что лимитирующая стадия процесса — растворение углерода. С этим согласуется и то, что процесс идет по нулевому порядку. Действительно, скорость растворения углерода в жидкой фазе не будет уменьшаться пока концентрация растворенного углерода много меньше, чем в насыщенном растворе. Раз связывание углерода происходит быстрее его растворения, раствор всегда будет далек от насыщения.

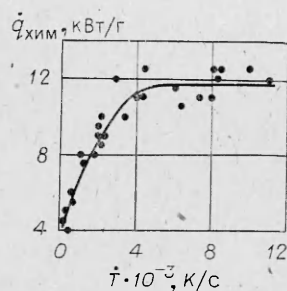


Рис. 5. Зависимость интенсивности тепловыделения на жидкофазной стадии реакции от темпа нагрева образца электрическим током.

На графике зависимости температуры образца от времени тангенс угла наклона кривой в низкотемпературной области пропорционален электрической мощности, а в высокотемпературной области — сумме электрической и химической мощности. Таким образом, по разности этих наклонов можно определить мощность химической реакции на жидкофазной стадии. Оказалось, что при темпах нагрева, больших  $4 \cdot 10^3$  град/с, она постоянна и равна  $10^4$  Вт/г. При уменьшении темпа нагрева ниже  $4 \cdot 10^3$  град/с химическая мощность на жидкофазной стадии реакции падает (рис. 5). Это можно объяснить тем, что реакция синтеза карбида титана идет и до плавления титана, хотя и гораздо медленнее. После плавления титана реакция протекает в жидкой фазе, но образовавшийся ранее по механизму реакционной диффузии твердый карбид тормозит растворение графита в окружающем его расплаве. Таким образом, скорость жидкофазной реакции зависит от того, до какой глубины успело пройти твердофазное взаимодействие.

Для проверки этого вывода проведены дополнительные эксперименты со старением образцов. Образцы нагревали до некоторой температуры ниже  $T_{пл}$  титана, выдерживали при ней в течение 20 с, охлаждали, а затем вновь нагревали с большой скоростью до воспламенения. Структура материала, получающегося в результате старения при температуре 1500 К, исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рис. 6 видно, что на границе зерен титана (светлые пятна) и графита (черные пятна) появляются прослойки карбида (серые пятна), которые после плавления титана могут тормозить взаимодействие исходных компонентов. На рис. 7 приведена зависимость тепловой мощности химического источника на жидкофазной стадии реакции от температуры старения. Наличие падающего участка в этой зависимости подтверждает сделанный вывод.



Рис. 6. Электронно-микроскопическая фотография шлифа состаренного образца.  $\times 1250$ .

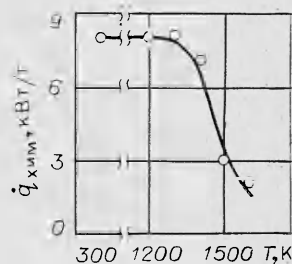


Рис. 7. Зависимость интенсивности тепловыделения на жидкофазной стадии реакции от температуры старения.

### Выводы

Показано, что в достаточно широком диапазоне параметров воспламенение смеси порошков титана и графита связано с плавлением титана. Установлено, что в температурной области от 2000 до 3000 К ведущая стадия превращения протекает по нулевому порядку и является терми-

чески неактивированной. Указанные эффекты могут быть объяснены растворением графита в расплаве. Впервые получено численное значение мощности тепловыделения на жидкофазной стадии взаимодействия в смеси порошков титана и графита.

В экспериментах, проведенных на предварительно состаренных образцах, обнаружено, что скорость жидкофазной реакции уменьшается с увеличением глубины протекания предшествующей ей твердофазной реакции, продукт которой препятствует растворению графита.

Авторы благодарят В. М. Мальцева и В. А. Андреева за помощь в освоении методики оптической пирометрии, а также Ю. А. Гальченко и А. С. Рогачева за проведение электронно-микроскопического анализа.

Поступила в редакцию 27/IV 1984

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
2. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 676.
3. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов, М. Х. Зиятдинов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
4. А. Г. Мержанов. ФГВ, 1973, 10, 1, 4.
5. Э. П. Максимов, А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро. ЖФХ, 1966, 40, 2, 468.
6. В. В. Червяков. Тез. докл. III Всесоюз. школы-семинара по теории и практике СВС-процессов. Черноголовка, 1979.
7. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, А. С. Штейнберг и др. Бюл. изобр., 1977, 46.
8. В. Б. Улыбин, О. А. Кочетов, В. В. Шипилов и др.— В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1977.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ЦИРКОНИЯ В СМЕСИ ГАЗОВ АЗОТА И ВОДОРОДА

*С. К. Долуханян, А. Г. Александян, А. Б. Налбандян, А. Г. Мержанов*  
(Ереван, Черноголовка)

В последние годы большой интерес вызывают исследования, проводимые в области сложных гидридов. Изучение их обусловлено необходимостью получения водородсодержащих соединений с большей термической устойчивостью, чем бинарные гидриды [1].

Одним из перспективных методов получения подобных соединений является метод СВС [2]. Он позволяет вести синтез многокомпонентных соединений непосредственно из элементов в одну технологическую стадию [3—5], тогда как в других случаях необходимо предварительно изготовить бинарные составляющие, которые довольно трудоемки и не обеспечивают получения однофазных соединений.

Цель настоящей работы — исследование процесса горения циркония в смеси двух реагирующих газов — азота и водорода и синтез гидридо-нитридов циркония с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ) в режиме горения. Система  $Zr-N-H$  изучена мало. Необходимо отметить, что только в работе [6] сообщается о получении однофазного гидридонитрида циркония с ГПУ-решеткой путем прокаливании смеси  $Zr + ZrN$  в среде водорода при  $T = 1000^\circ C$ .

В результате исследования горения металлов в азоте [7] и водороде [8] синтезированы нитриды и гидриды переходных металлов, установлены основные закономерности и механизм горения, определены оптимальные параметры синтеза однофазных соединений. Поскольку закономерности и механизм горения бинарных составляющих исследуемой системы существенно различны, то следовало ожидать, что при горении циркония в смеси двух реагирующих газов будут выявлены новые закономерности, присущие только этой трехкомпонентной системе.

Горение циркония в смеси азота и водорода изучали в широком диапазоне давлений и соотношений парциальных давлений газов