

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ГАЗОВОЙ ФАЗЫ, ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ В ПРОЦЕССАХ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

УДК 536.46;621.762

А. Г. Мержанов, А. С. Рогачев, Л. М. Умаров, Н. В. Кирьяков

Институт структурной макрокинетики РАН, 142432 Черноголовка

Представлены результаты исследования примесного газовыделения в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. С помощью проботбора из волны горения с последующим масс-спектральным анализом получены данные о количестве и составе газовой фазы для широкого круга систем. Проведена также спектроскопия в видимой области в процессе горения. Обнаружен эффект обратного поглощения выделившихся газов конденсированными продуктами сгорания.

reabsorption ?

?

Еще в ранних работах по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС) было замечено, что при взаимодействии конденсированных реагентов выделяется небольшое количество примесных газов [1]. К настоящему времени собрана экспериментальная информация о составе газовой фазы [2-5], кинетике газовыделения [6] и предложены теоретические модели этого процесса [7-9]. Однако сопоставление данных разных авторов затруднено из-за различия экспериментальных методик. Поэтому получение целостной картины газовыделения при СВС все еще остается актуальной задачей. Для ее решения требуется разработать единый экспериментальный подход, который позволил бы получать сопоставимые данные о количестве, составе и состоянии газов, выделяющихся в каждой зоне волны горения.

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований, включающие данные о количестве и составе выделившихся газов, о взаимодействии газобразных примесей с конденсированными продуктами горения и об оптических спектрах газовой фазы для ряда двухкомпонентных СВС-систем. Все результаты сопоставимы и взаимно дополняют друг друга, так как получены в рамках одной методики с использованием одних и тех же компонентов. Проведено также сравнение результатов с литературными данными.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения состава газовой фазы была разработана установка, позволяющая отбирать газовые пробы непосредственно в процессе СВС. Схема установки представлена на рис. 1. Основная идея методики аналогична использовавшимся ранее [2, 7], однако давление газов и температура образца непрерывно контролировались в процессе горения и остывания. Давление регистрировалось с помощью мановакуумметра (с точностью до 1 мм рт. ст.), а более низкие значения — с помощью ионизационно-термопарного вакуум-

Leaving
method

a compound pressure and
vacuum gauge

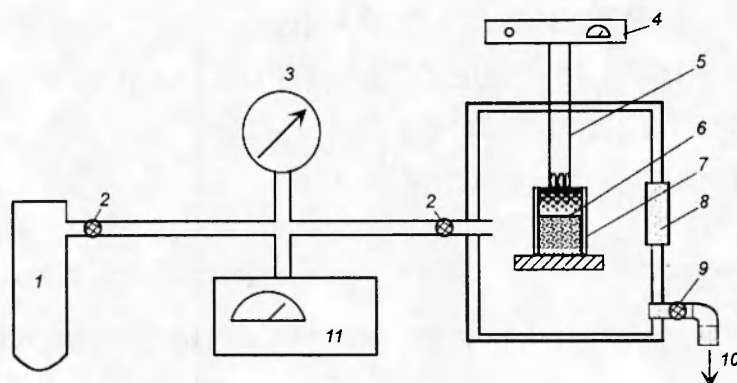


Рис. 1. Схема установки для измерения примесных газов и отбора газовых проб в процессе СВС:

1 — стеклянная ампула (пробоотборник), 2 — вакуумный кран, 3 — мановакуумметр, 4 — источник тока, 5 — поджигающая спираль, 6 — образец, 7 — оболочка из танталовой фольги, 8 — окно, 9 — клапан, 10 — к вакуум-насосу, 11 — ионизационно-термопарный вакуумметр (ВИТ-3)

метра. Температура измерялась двумя вольфраморениевыми термопарами ВР5/20, одна из которых была вставлена в центр образца, а вторая располагалась вблизи поверхности на глубине ~ 1 мм.

Перед экспериментом камера откачивалась до давления $5 \cdot 10^{-3}$ Па и герметически закрывалась. Для задачи определения состава примесных газов горение в вакууме предпочтительнее горения в инертной атмосфере (например, в аргоне), так как позволяет исключить из рассмотрения примеси, которые неизбежно присутствуют в аргоне или другом инертном газе. Патрон из отожженной танталовой фольги предотвращал разбрасывание вещества при горении в вакууме. После зажигания давление в камере возрастало из-за примесного газовыделения, что регистрировалось вакуумметрами. Пробы отбирали в момент, когда давление примесных газов достигало максимума. Как правило, этот момент совпадал с полным сгоранием образца. Отобранные газовые пробы хранили в герметичных стеклянных ампулах, снабженных притертыми вакуумными кранами, и затем анализировали с помощью масс-спектрометра.

Установка для регистрации оптических спектров (в видимой области) газовой и конденсированной фаз при СВС схематически представлена на рис. 2. Регистрация спектров осуществлялась спектрографом СТЭ-1. На приемную щель спектрографа попадало излучение с участка боковой поверхности образца размером $4 \times 0,6$ мм (включая излучение газовой фазы) либо только излучение газовой фазы над поверхностью образца, в зависимости от схемы проведения опыта. С помощью делительных кварцевых пластин небольшая часть излучения ($3 \div 8\%$) попадала на фотоприемник типа ФД-24К, сигнал с которого регистрировался быстродействующим самописцем. Это позволяло контролировать прохождение волны горения через поле зрения спектрометра и осуществлять (с использованием электромагнитного затвора) синхронизацию съемки спектров с моментом прохождения волны горения. Детальная градуировка спектрографа выполнена с помощью спектральной лампы ЛТ-2 и гелий-неонового лазера с длиной волны 632,8 нм. Эксперименты по регистрации оптических спектров проводили в вакууме, аргоне и воздухе.

или фотоприемник!
устройство!

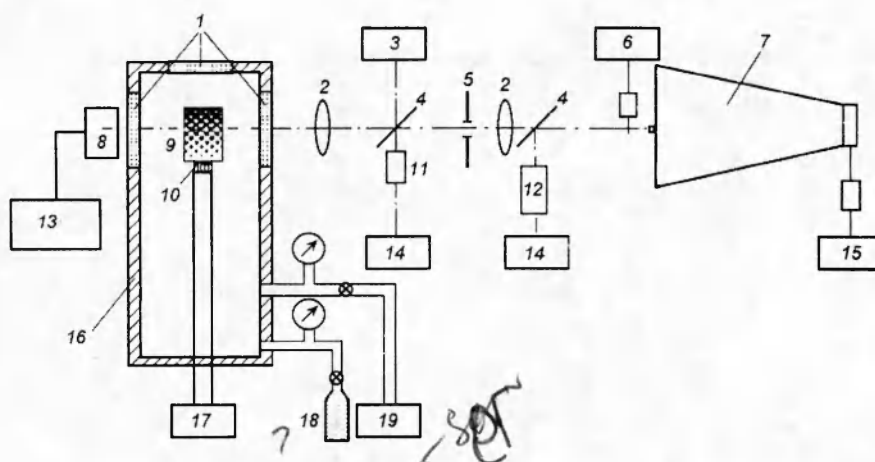


Рис. 2. Схема установки для спектрального анализа волны СВС:

1 — оптические окна, 2 — конденсор, 3 — фотодатчик, 4 — кварцевые разделительные пластины, 5 — диафрагма, 6 — электромагнитный затвор, 7 — спектрограф СТЭ-1, 8 — юстировочная лампа, 9 — образец, 10 — поджигающая вольфрамовая спираль, 11 — спектральная лампа ЛЛ-2, 12 — лазер ЛГ-208а, 13 — блок питания лампы, 14 — блок питания, 15 — система развертки, 16 — реакционная камера, 17 — источник тока, 18 — система напуска газа, 19 — система откачки

in sweep

lamp

Во всех экспериментах для приготовления реакционных смесей использовали промышленные порошки металлов российского производства в состоянии поставки: Ti — ПТС (гидридно-кальциевый), Zr — ПЦрК-1, Hf — ГФМ-1, Nb — электролитический II класса, Ta — первичный (МРТУ 95-136-69), а также сажу ПМ-15ТС и П8047 и бор аморфный черный (98% чистоты). Выбранные порошки, согласно литературным данным, наиболее часто используются в экспериментах по СВС. Перед экспериментом смеси высушивали на воздухе при температуре 350 К в течение трех суток. Затем из смесей прессовали цилиндрические образцы массой от 5 до 15 г, которые зажигали с одного из торцов при помощи вольфрамовой спирали, нагреваемой электрическим током.

?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Состав газовой фазы. Данные о количестве и составе газовой фазы в различных СВС-системах, полученные по вышеописанной методике (см. рис. 1), представлены в табл. 1. Там же приведены литературные данные, пересчитанные нами для удобства сравнения. Как видно из табл. 1, основными примесями являются H_2 и CO . Результаты измерений, показанные на рис. 3, дают наглядное представление о газовой выделении различных систем.

Из табл. 1 следует, что общее количество выделившихся газов, измеренное в наших экспериментах, в 1,5–2 раза превышает литературные данные (для системы Ti + B). Это расхождение объясняется, по-видимому, тем, что, как отмечено выше, пробу отбирали в момент окончания сгорания образца, когда конденсированные продукты еще не успели остыть. Таким образом, исключалась погрешность, связанная с поглощением выделившихся газов конденсированными продуктами сгорания. Ниже этот факт рассматривается подробнее, так как он до настоящего времени практически не исследовался применительно

Таблица 1

Примесное газовыделение и состав выделившихся газов при горении некоторых СВС-систем

Состав	Общее газовыделение*	Состав газовой фазы, мол. %				Источник
		H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	
Ti + 2B	0,331	98,6	0,9	0,3	0,2	Данная работа
Zr + 2B	0,367	96,9	1,7	0,2	0,2	»
Hf + 2B	0,558	94,8	2,6	0,6	1,2	»
Nb + B	0,038	93,2	6,5	0,2	2,0	»
Ta + 2B	0,182	91,8	6,4	0,3	0,1	»
Ti + C	0,180	96,6	0,8	0,5	1,5	»
Zr + C	0,077	94,4	5,0	0,3	0,2	»
Ta + C	0,062	61,5	37,5	0,1	0,9	»
Ti + 0,6Si	0,850	97,5	0,8	0,1	0,6	»
Zr + 0,6Si	0,195	95,4	2,7	0,2	1,7	»
Hf + 0,6Si	1,785	97,1	1,0	0,1	1,8	»
Ti** + 2B	0,196	99,2	0,7 (CO + N ₂)	0,1	—	[3]
Ti + B	0,127	99,8	0,1 (CO + N ₂)	0,1	—	[3]
Ti + 2B	0,232	—	—	—	—	[3]
Ti + 3,6B	—	99,0	0,1 (CO + N ₂)	—	—	[4]
Ti + 4,4B	—	94,3	5,6 (CO + N ₂)	0,1	—	[4]
Ta + C***	—	71,0	17	0,7	—	[2]
Ti + C	—	66,2	23,1*	—	10,8	[5]
Ti** + C	—	56,8	37,0*	—	—	[5]

Примечания: *Моль газа/моль продукта; **электролитический титан; ***обнаружено также 11% N₂; *смесь CO + N₂ + C₂H₄; **после дегазации.

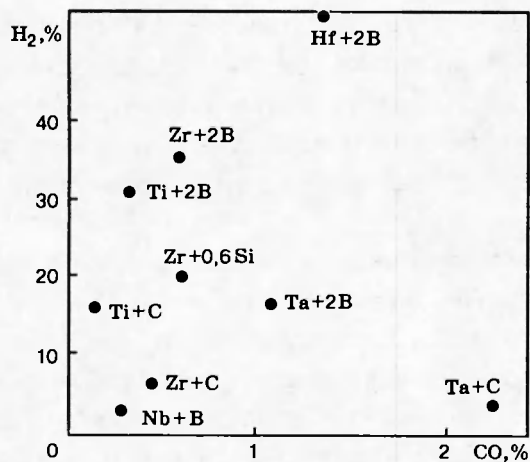


Рис. 3. Диаграмма содержания H₂ и CO в примесном газовыделении различных СВС-систем

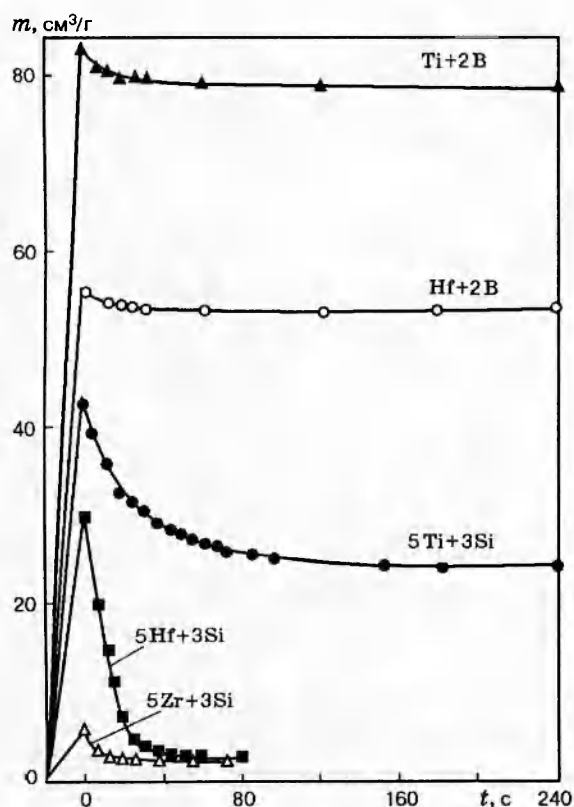


Рис. 4

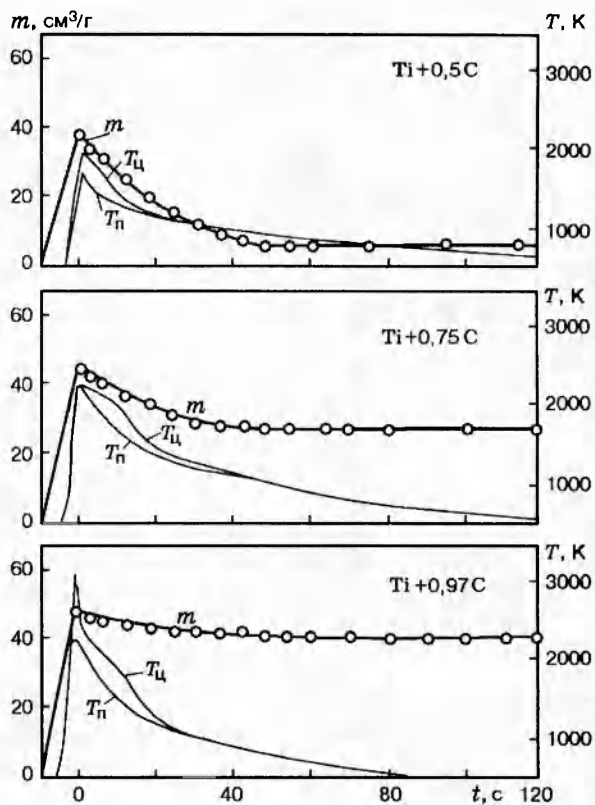


Рис. 5

Рис. 4. Поглощение примесных газов продуктами горения в различных СВС-системах: количество выделившихся газов, остающихся в реакционной камере на момент измерения (удельное газовыделение m), приведено для нормальных условий ($p = 1$ атм, $T = 298$ К) в расчете на грамм исходной шихты

Рис. 5. Поглощение примесных газов и термограммы остывания продуктов горения смесей $Ti + xC$ при различных значениях x (в пределах области гомогенности карбида титана): T_c — температура в центре образца, T_n — температура вблизи поверхности образца, m — количество газа, выделившегося из образца и остающегося в реакционной камере на момент измерения

к СВС-процессам (лишь в работе [3] можно найти упоминание о возможности частичного растворения выделившегося водорода в свободном, непрореагировавшем, металле).

Взаимодействие выделившихся газов с конденсированными продуктами. На рис. 4 показано, как изменяется общее количество газифицировавшихся примесей во время остывания образцов. Уменьшение количества газообразных примесей связано, очевидно, с «обратным» растворением части водорода в продуктах синтеза. Характерное время поглощения водорода, составляющее $50 \div 100$ с, хорошо коррелирует с временем остывания твердых образцов до температуры $500 \div 700$ К. На рис. 5 показаны температурные кривые и кинетика поглощения газа при остывании образцов $Ti + xC$, сгоревших в вакууме, для разных значений x . Интересно отметить, что поглощение водорода происходит тем интенсивнее, чем ниже содержание углерода в нестехиометрическом продукте.

Таким образом, сразу же после сгорания образцов состав выделившихся газов начинает изменяться за счет растворения их в продуктах и, возможно, из-за конденсации

Таблица 2

Характеристики спектров поглощения в видимой области для некоторых СВС-систем

Длина волны, нм	Относительная интенсивность* (%) абсорбционного пика для систем						Вероятный источник линии
	Ti + 2B	Zr + 2B	Ta + 2B	Ti + C	Zr + C	Ta + C	
402,2	—	—	12	14	12	—	H ₂ , O ₂
402,4	—	11	10	11	—	—	
402,6	—	—	12	12	11	—	
422,1	12	14	33	19	33	—	H ₂ , O ₂ , Na
461,5	—	—	11	24	12	—	H ₂
588,8	16	17	20	17	17	17	Na
589,4	12	16	17	20	11	19	Na
670,2	—	—	14	10	—	—	H ₂

Примечание. *За 100% принята интенсивность линии газового лазера (632,8 нм).

некоторых примесей на стенках реакционного сосуда. Поэтому пробы должны отбираться как можно быстрее после сгорания либо в процессе горения. Полную же информацию о составе и состоянии выделившихся газов могут дать методы динамической регистрации непосредственно во время горения, одним из которых является оптическая спектроскопия.

Оптические спектры процессов СВС. Конденсированные продукты горения излучают непрерывный спектр, который исследовался ранее и применялся для оптического определения температуры [10]. На фоне этого спектра газовая фаза может дать абсорбционные и эмиссионные линии и полосы.

В первой серии опытов регистрация проводилась на фоне горящего образца. При этом удавалось наблюдать спектры поглощения газов. Газовые спектры более интенсивно проявляются при горении в аргоне (1 атм), менее интенсивно — в вакууме (по-видимому, вследствие более быстрого рассеяния и охлаждения газов в вакууме). Положения наиболее интенсивных и хорошо воспроизводимых абсорбционных пиков приведены в табл. 2. Расшифровка показала, что почти все они принадлежат молекулярному водороду, в некоторых случаях удается наблюдать колебательную структуру полос. Незначительное загрязнение образцов натрием (скорее всего, солями Na) дает интенсивные атомарные линии поглощения и излучения. Следует заметить, что интенсивная эмиссионная линия около 420 нм наблюдалась для системы Ti + C в работе [11] и была интерпретирована как излучение атомов Ti. В настоящей работе данная линия не наблюдалась, однако наблюдалась интенсивная полоса около 422 нм, причем и для тех систем, которые не содержат титана. С наибольшей вероятностью ее можно приписать наложению полос примесного H₂ (420,5 нм), O₂ (421,5 нм) и Na (422,8 нм), смещенных вследствие того, что измерение проводилось в аргоне при давлении 10 атм. По-видимому, при нормальном (без возмущений) горении СВС-систем спектры паров металла не регистрируются из-за малой интенсивности. Интересно заметить, что в работе [11] спектры регистрировались при лазерном поджиге смеси Ti + C. Очевидно, что воздействие поджигающего лазерного излучения может как интенсифицировать испарение Ti, так и довозбудить спектральные линии испарившихся атомов.

Таблица 3

Основные линии спектра газов, образующихся при СВС в системе Ti + 0,6Si

Длина волны, нм	Характер линии	Длина волны, нм	Характер линии	Длина волны, нм	Характер линии
554,72	Э	624,00	А	637,82	А
583,02	Э	624,47	А	638,20	А
588,80	А,Э	625,08	А	641,39	А
589,32	А,Э	625,60	А	641,77	А
594,49	А	626,16	А	642,33	А
595,61	А	626,63	А	642,99	А
606,61	А	627,10	А	645,15	А
609,48	Э	627,57	А	648,35	Э,А
611,36	А	628,98	А	650,13	А
617,70	А	635,28	А	651,63	А
621,37	А	635,94	Э,А	656,25	Э
623,34	А	637,07	А	670,06	А

Примечание. А — абсорбционная линия, Э — эмиссионная.

emission?

Во второй серии опытов регистрировалось только излучение газовой фазы. С этой целью перед горящим образцом помещался непрозрачный экран, который полностью отсекал излучение конденсированных продуктов. Это позволило получить детальную картину длинноволновой области и наблюдать не только спектры поглощения, но и спектры излучения газов. Типичный вид оптического спектра видимой области для системы Ti + Si показан на рис. 6, а длины волн основных линий — в табл. 3. Как видно из рис. 6, этот спектр несет в себе богатую информацию о составе и состоянии газовой фазы при СВС, которая может быть использована для диагностики процесса. Интересным результатом этой серии опытов явилось то, что наряду с полосами излучения и поглощения H₂ наблюдается четкая эмиссионная линия 656,25 нм, соответствующая атомарному водороду (H_α серии Бальмера 656,25 нм). Таким образом, выделяющийся при горении водород находится частично в атомарном состоянии.

(?)



Рис. 6. Типичный спектр газовой фазы при СВС на примере системы Ti + 0,6Si

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1 и результатов оптической спектроскопии, утверждение о преобладающей доле водорода в примесном газовыделении, высказанное в работах [2, 3], справедливо для широкого круга исследованных систем. Этот вывод подтверждается и быстрым растворением газов в конденсированных продуктах при остывании образцов.

Второй по концентрации примесью для всех составов является СО. Наиболее высокая концентрация этого газа наблюдается в системе Та + С, что подтверждает существенную роль газофазного переноса углерода, обнаруженную ранее в этой системе [12]. В принципе, перенос реагентов от одной порошковой частицы к другой через газовую фазу может происходить и при помощи других летучих соединений (помимо СО и СО₂). Например, методом динамической масс-спектрометрии процесса СВС в системе Мо + В было обнаружено образование в волне горения газообразных оксидов В₂О₃ и В₂О₂, которые могут переносить бор на поверхность частиц углерода [13]. Дальнейшее изучение состава газов, образующихся при горении различных СВС-систем, может дать информацию о ранее не изученных механизмах газофазного транспорта реагентов при СВС. Следует, однако, отметить, что прямым доказательством такого переноса должно служить не только наличие газовых «переносчиков» в волне горения, но также образование заметного количества продуктов со специфической микроструктурой, свидетельствующей о реакции с участием газов. В настоящее время такое доказательство переноса углерода с помощью СО получено лишь в системе Та + С [12].

Отсутствие достоверных данных о наличии кислорода в газовых пробах, наряду с присутствием значительных количеств СО и СО₂, позволяет предположить, что известное явление самоочистки образцов от примесного кислорода при СВС [14] связано с процессами углетермического восстановления оксидных пленок на поверхности металлических частиц. По крайней мере, для систем металл — углерод следует признать, что удаление кислорода из образца при СВС происходит скорее в виде СО и СО₂, чем в виде О и О₂.

Представляет интерес, на наш взгляд, и обнаруженный в данной работе эффект растворения части выделившихся газов в продуктах СВС. Известно [15], что в нестехиометрических соединениях растворяется больше водорода по сравнению с соединениями, близкими к стехиометрии. Наши измерения показали, что эта закономерность проявляется при синтезе в режиме горения продуктов, обладающих широкими областями гомогенности. Как видно из рис. 4 и 5, наибольшее количество водорода растворяется в нестехиометрических соединениях с высокой концентрацией вакансий в неметаллической подрешетке, в то время как высшие бориды TiB₂, HfB₂ и стехиометрические карбиды растворяют относительно мало водорода. Сопоставление термограмм горения и остывания системы Ti + xC с количеством поглощенного водорода и данными о растворимости показало, что процесс растворения водорода в TiC_x при охлаждении близок равновесному.

В заключение можно резюмировать, что в процессе СВС в рассмотренных системах образуется восстановительная газовая среда на основе H₂, содержащая такие сильные восстановители, как атомарный водород и СО. Присутствие этих газов в порах способствует восстановлению оксидных примесей (пленок), о чем свидетельствует значительное количество H₂O и СО₂ в газовых пробах. Кроме того, в оптических спектрах процессов СВС на фоне непрерывного излучения конденсированных продуктов наблюдается определенный набор линий и полос газовой фазы, который характерен именно для данного процесса (см. табл. 2, 3). Присутствие именно этих линий и полос связано, очевидно, с особенностями

ми возбуждения газовых молекул и атомов (например, водорода) в волне СВЧ. Спектры газовой фазы при СВЧ сильно отличаются от спектров аналогичных газов в тлеющем разряде, дуге и др. Образующиеся газы интенсивно взаимодействуют не только с исходными реагентами (самоочистка, газофазный транспорт реагентов), но и с продуктами горения.

Полученные данные вызывают большой интерес в проблеме гравитационных воздействий на порообразование в СВЧ-системах под действием газифицирующихся примесей или добавок и могут быть использованы для расчета пористости в конечных продуктах горения [16, 17].

Работа выполнена в рамках проектов «СВЧ в космосе: горение и структурообразование» программы сотрудничества РКА — NASA (грант 920.13-5208.95) и «Гетерогенная модель твердого пламени» Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-34256а/410).

Russian Cosmic Agency
аэрокосмос

ЛИТЕРАТУРА

1. Боровинская И. П., Мержанов А. С., Новиков Н. П., Филоненко А. К. Безгазовое горение смесей порошков переходных металлов с бором // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 1. С. 4–15.
2. Шкиро В. М., Нерсисян Г. А., Боровинская И. П. Исследование закономерностей горения смесей тантала с углеродом // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 4. С. 58–64. ✓
3. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных материалов с бором // Хим. физика. 1984. № 3. С. 430–434.
4. Hansen G. P., Fredin L., Margrave J. L., Behres R. G. Characterization of Vapors Evolved During High-Temperature Synthesis. Report N LA-UR-86-382, Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, NM, 1986.
5. Kecskes L. J., Niiler A. Impurities in the combustion synthesis of titanium carbide // J. Amer. Ceram. Soc. 1989. V. 72, N 4. P. 655–661.
6. Шербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВЧ // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22, № 4. С. 55–61. ✓
7. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Мержанов А. Г. К адсорбционно-диффузионной модели растворения газов в конденсированном веществе // Хим. физика. 1985. № 1. С. 93–98.
8. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П. Закономерности и механизм самоочистки от примесного кислорода при получении дисилицида молибдена методом СВЧ // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21, № 2. С. 81–88. ✓
9. Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П. К вопросу о дегазации в СВЧ-процессах // Проблемы технологического горения. Черноголовка, 1981. Т. 1. С. 20–26.
10. Андреев В. А., Мальцев В. М., Селезнев В. А. Исследование горения смесей гафния и бора методом оптической пирометрии // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16, № 4. С. 18–23.
11. Hansen G. P., Fredin L., Margrave J. L., Behres R. G. Characterization of Vapors Evolved During High-Temperature Synthesis. Defense Advanced Research Project Agency (DARPA) Report. 1986. P. 63–73.

12. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасян А. С. и др. О роли газофазного переноса при горении системы тантал — углерод // Инж.-физ. журн. 1990. Т. 59, № 1. С. 5–13.
13. Kashireninov O. E., Yuranov I. A. A DMS kinetic study of the boron oxides vapor in the combustion front of SHS system Mo + B // Proc. 25th Symp. (Int.) on Combustion. The Combustion Institute, 1994. P. 1669–1675.
14. Bloshenko V. N., Boikiy V. A., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. Самоочистка СВС-карбида титана от примесного кислорода // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 6. С. 90–94.
15. Ивановский А. Л., Жуков В. П., Губанов В. А. Электронное строение тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов. М.: Наука, 1990.
16. Штейнберг А. С., Щербаков В. А., Мартынов В. В. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез высокопористых материалов в невесомости // Докл. АН СССР. 1991. Т. 318, № 2. С. 337–341.
17. Merzhanov A. G. Combustion and structure formation in SHS processes under microgravity conditions (SHS plans for microgravity experiments) // Proc. Third Int. Microgravity Combustion Workshop. Cleveland: NASA Conference Publication, 1995. P. 159–164.

Поступила в редакцию 24/IV 1996 г.

self-purification
titanium
tantalum
igniting spiral
растворение - dilution