

## ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ В ВОДОРОДЕ

И. П. Боровинская, М. Д. Нерсесян, С. К. Долуханян

Развитие метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1—3] привело к использованию процессов горения металлов в водороде для получения гидридов. В данной работе изложены результаты изучения некоторых закономерностей процесса горения пористых металлических образцов в газообразном водороде гравиметрическим методом [3, 4].

Опыты проводились в бомбе постоянного давления, заполненной водородом и снабженной быстродействующими автоматическими весами (постоянная времени — 0,03 с) [5]. Давление водорода варьировалось от 1 до 120 атм. Исследовалось горение цилиндрических образцов диаметром  $d=0,5 \div 20$  см и высотой  $h=0,5 \div 2,5$  см, спрессованных из порошков металлов Ti, Zr, Hf с размерами частиц  $r=0,1 \div 650$  мкм и редкоземельных металлов Y, Nd, Pr, Sm, Dy, Gd,  $r=1 \div 2000$  мкм. Порошки редкоземельных металлов готовились механическим дроблением кускового металла в среде аргона. Относительная плотность образцов  $\Delta=0,35-0,7$ . Образец устанавливался вертикально, иницирование осуществлялось с верхнего торца при помощи вольфрамовой спирали, отстоящей от него на некоторое расстояние.

Продукты горения находились полностью в конденсированной фазе и сохраняли форму исходного образца. Они анализировались на содержание водорода [6] (для сопоставления с результатами, полученными на весах) и исследовались с помощью рентгенофазового анализа. При обработке экспериментальных данных привес образца пересчитывался по уравнению реакции  $Me + m/2 \cdot H_2 \rightarrow MeH_m$ . Величина  $m$ , характеризующая количество поглощенного водорода (глубина превращения), вычисляется по формуле

$$m = 2 \frac{\mu_{Me} \Delta m}{\mu_{H_2} m_{Me}},$$

где  $m_{Me}$  — масса исходного металла;  $\Delta m$  — количество поглощенного водорода;  $\mu_{Me}$  — атомный вес металла;  $\mu_{H_2}$  — молекулярный вес водорода.

В экспериментах изучалось влияние  $p$ ,  $d$ ,  $r$  и  $\Delta$  на величину  $m$ . На рис. 1, а, б изображены кривые изменения веса образцов из титана в

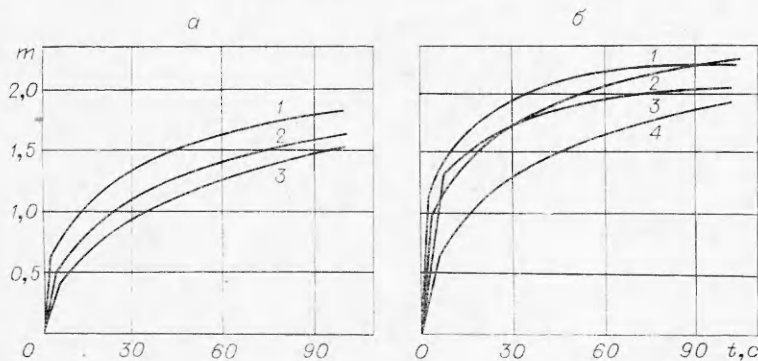


Рис. 1. Гравиметрические кривые гидрирования металлов в газообразном водороде ( $d=15$  мм,  $\Delta=0,5$ ).

а) 1, 2, 3 — титан при давлении водорода 25,5 и 0,1 атм соответственно;  
б) 1 — неодим, 2 — диспрозий, 3 — самарий, 4 — цирконий.

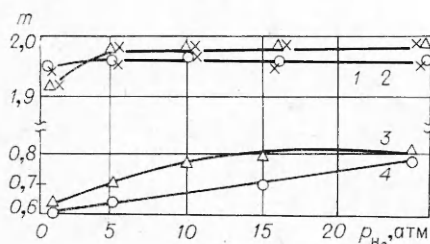


Рис. 2. Зависимость глубины гидрирования в конечных продуктах (1, 2) и во фронте горения (3, 4) от давления водорода;  $d=15$  мм,  $\times$  — весы,  $\Delta$  — химический анализ.

1, 4 — титан,  $\Delta$  — 0,4; 2, 3 — цирконий,  $\Delta$  — 0,45.

происходит в две стадии: первая стадия (быстрая,  $\sim 1$  с) выражает перемещение фронта горения по образцу. Точка излома на кривой гидрирования соответствует моменту, когда фронт горения дошел до нижнего торца образца. Это стадия распространения фронта горения с глубиной гидрирования  $m_r$ . Вторая стадия (медленная) характеризует протекание объемных процессов «догидрирования». Это стадия догорания, которая может иметь место (как было показано при изучении закономерностей горения металла в азоте) в разогретом волной горения образце при неполном превращении, сохранении пористости, а также при малой скорости охлаждения сгоревшего образца, так что естественная закалка (прекращение горения) отсутствует. Общая глубина гидрирования соответствует величине  $m_k$ .

Давление газа — один из важнейших факторов, определяющих характер протекания процесса и состав продуктов при горении пористых металлических образцов. На рис. 2 показана зависимость содержания водорода в конечных продуктах горения и во фронте горения циркония и титана от давления газообразного водорода. Необходимо отметить, что полнота превращения циркония при горении в водороде не зависит от давления в интервале от 1 до 120 атм. У титана наблюдается повышение степени гидрирования при давлении до 3 атм, а в дальнейшем она остается постоянной. В обоих случаях содержание водорода в конечных продуктах высокое и приближается к стехиометрическому в расчете на дигидрид. Этот результат является одной из характерных особенностей горения циркония и титана в водороде по сравнению с горением этих же металлов в азоте, где состав конечных продуктов сильно и довольно сложно зависит от давления азота в связи со спеканием образцов и потерей проницаемости в процессе горения. Рис. 2, 3, 4 характеризует зависимость степени гидрирования металлов во фронте горения (без стадии догорания). Как видно, у обоих металлов с ростом давления происходит повышение степени гидрирования.

При горении пористых металлических образцов в газе, когда подвод газообразного реагента происходит самопроизвольно во время реакции, существенным фактором оказывается исходная плотность таблеток. Однако для титана содержание водорода в продуктах горения остается постоянным в интервале относительных плотностей  $\Delta=0,345 \div 0,65$  ( $m_k=1,95$ ). Содержание водорода во фронте горения также остается постоянным ( $m_r=0,63$ ). Независимость  $m_r$  и  $m_k$  от относительной плотности наблюдается также для циркония в интервале  $\Delta=0,38 \div 0,65$  ( $m_r=0,7$ ,  $m_k=1,95$ ). Это еще одна отличительная особенность горения металлов в водороде по сравнению с горением в азоте.

Как уже упоминалось ранее, догорание связано с объемным «догидрированием», которое может осуществляться за счет поступления водорода в середину разогретого образца через слой первичных продуктов горения при условии сохранения проницаемости. Следовательно,

процессе горения при разных давлениях водорода и кривые изменения веса образцов из Zr, Nd, Sm и Dy при давлении водорода 5 атм. Из сопоставления результатов, полученных при гравиметрическом исследовании горения металлов в газообразном водороде, с результатами исследования горения металлов в азоте, проведенном ранее [4], можно видеть, что оба процесса схожи друг с другом.

Как видно из рис. 1, прирост веса образца в этом случае также

большую роль в стадии догорания играет состояние образца после прохождения фронта горения. Визуальные наблюдения сгоревших образцов показали, что таблетки из титана и полидисперсного циркония сохраняют форму: под микроскопом видна однородная малоспеченная пористая структура поверхности. Такая картина сохраняется для титана и полидисперсного циркония во всем диапазоне давлений водорода (от 1 до 120 атм). У таблетки из мелкого порошка Zr при  $\Delta=0,6 \div 0,66$  видны спеченные зоны.

Изучение зависимости состава конечных продуктов горения титана и циркония от диаметра образцов (рис. 3) показало, что в интервале от 5 до 10 мм для циркония наблюдается плавное увеличение содержания водорода, аналогичная зависимость для титана наблюдается в интервале от 5 до 12 мм. Эксперимент проводился при давлении водорода 5 атм. Дальнейшее увеличение диаметра почти не сказывается на выходе конечных продуктов реакции. Сравнительно маленький выход при небольших диаметрах, очевидно, связан с теплопотерями, так как таблетка, быстро остывая, не успевает полностью «догидрироваться».

Для исследования влияния дисперсности исходного металла на состав конечного продукта использовались титан с размером частиц от менее 45 до 630 мкм (9 фракций) и цирконий с размером частиц от менее 45 до 3000 мкм. Опыты проводились при давлении водорода 5 атм,  $d=15$  мм. Для циркония ( $\Delta=0,48$ ) наблюдается незначительное повышение содержания водорода в конечном продукте от  $m_h=1,94$  для  $r=45$  мкм до  $m_h=1,97$  для  $r=160$  мкм. Дальнейшее повышение размера частиц порошков циркония до 3000 мкм не влияет на  $m_h$ . Для титана же наблюдается заметное повышение в интервале размеров частиц от 160 до 300 мкм (рис. 4). Сравнительно небольшое содержание водорода в гидридах при использовании исходных порошков мелких фракций, видимо, можно объяснить их частичным спеканием.

Изучение процесса горения пористых металлических образцов в газообразном водороде при различных условиях проведения эксперимента позволило выяснить основные факторы, влияющие на образование конечных продуктов горения. Как показали исследования, конечными продуктами горения металлов в водороде являются гидриды с содержанием водорода, близким к стехиометрическим составам. Слабая зависимость состава конечных продуктов от давления, плотности, диаметра и независимость  $m_h$  от размера частиц для циркония в исследуемом интервале характерны для систем металл—водород и, по-видимому, объясняются высокой подвижностью и активностью атомов H.

В заключение отметим, что результаты исследования позволяют говорить о широких возможностях применения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как эффективного метода получения высококачественных гидридов переходных металлов.

Авторы благодарят А. Г. Мержанова за интерес к работе и ценные советы, а также А. Н. Питюлина за помощь в проведении экспериментов.

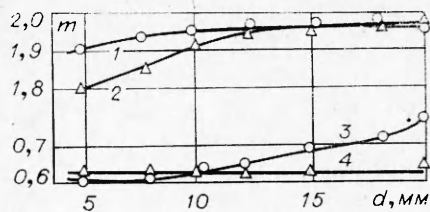


Рис. 3. Зависимость глубины превращения во фронте горения (3, 4) и в конечных продуктах (1, 2) от диаметра образца.

△ — Ti, Δ=0,4; ○ — Zr полидисперсный, Δ=0,5.

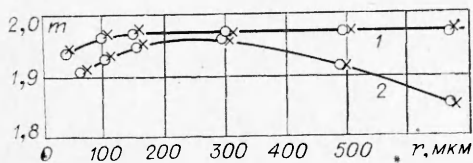


Рис. 4. Зависимость состава конечного продукта от дисперсности циркония (1) и титана (2);  $d=15$  мм,  $\Delta=0,4$ ,  $p=5$  атм.

ОИХФ АН СССР,  
Черноголовка

Поступила в редакцию  
15/IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авторское свидетельство СССР, № 255221, 1967.
  2. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
  3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, Ю. Е. Володин. Докл. АН СССР, 1972, 206, 4.
  4. Горение пористых образцов металлов в газообразном азоте и синтез нитридов. Отчет ОИХФ АН СССР, 1971.
  5. Л. Н. Гальперин, Ю. Р. Колесов, Н. А. Зеленов. Измерительная техника, 1971, 12.
  6. Г. А. Кутырева, Г. А. Тараторина и др. Заводская лаборатория, 1975, 1. 1.
-