

COMBUSTION IN METAL-HYDROCARBON SYSTEMS AND THE FORMATION OF CARBIDE POWDERS

G. A. NERSISSIAN and S. L. KHARATIAN

The combustion of $Me + C +$ solid hydrocarbon mixtures to yield highly dispersed powders of transition metal carbides has been studied. It has been shown that it is possible to regulate the dispersity of the carbide powder formed from 50 up to a few microns. The combustion thermal structure according to combustion zones has been investigated in $Ta + C +$ solid hydrocarbon and $Ti + C +$ solid hydrocarbon systems by means of a microthermocouple technique.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мерзников, И. П. Боровинская, ДАН СССР, 204, 336 (1972).
2. Процессы горения в химической технологии и металлургии, Сб. под ред. А. Г. Мержанова, ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1975.
3. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев, Горение гетерогенных конденсированных систем, Изд. «Наука», М., 1976.
4. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян, ДАН СССР, 250, 880 (1980).
5. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян, Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного изотермического взаимодействия элементов в системах $Ti \div Si$ и $Zr-Si$, Препринт, ОИХФ АН СССР, Черногловка, 1980, стр. 35.
6. А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян, Горение конденсированных и гетерогенных систем, материалы VI Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Алма-Ата, 1980, стр. 63.
7. Р. Ф. Войтович, Тугоплавкие соединения, справочник, Изд. «Наукова думка», К., 1971, стр. 63.
8. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхя, В. С. Неципор, Физическое материаловедение карбидов, Изд. «Наукова думка», К., 1974, стр. 65.
9. В. С. Дергунов, Ю. В. Левинский, А. Н. Шуршаков, Г. А. Кравецкий, Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами, Изд. «Металлургия», М., 1974, стр. 286.
10. Э. Сторжс, Карбиды, Изд. «Атомиздат», М., 1970, стр. 96.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 54—59 (1983 г.)

УДК 542.921.4

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВО- ДОРОДОВ НА ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

Ю. С. САРДАРЯН, Л. С. АБОВЯН, А. А. САРКИСЯН и С. Л. ХАРАТЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 21 X 1982

Электротермографическим методом изучены закономерности гетерогенного разложения CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 при высоких температурах на пирографите, осажденном на переходных металлах (Ti, Zr, Nb, Ta). Показано, что разложение протекает стадийно: I стадия обусловлена образованием карбидов металлов, а II—ростом пирографитового

лося. Зависимость толщины пирографитной пленки от времени описывается линейным законом.

Рис. 4, библиограф. ссылки 10.

Закономерности гетерогенного разложения углеводородов к настоящему времени исследованы в основном на поверхности графита [1—3]. Следует отметить, что большинство исследований проведено при относительно низких температурах (до 1473°K , редко до 1773°K), и надежных кинетических данных относительно скорости накопления пироуглерода пока нет. Исследованию разложения углеводородов на подложках, способных реагировать с углеродом, посвящено значительно меньше работ [4—8]. Между тем, этот вопрос представляет чрезвычайный интерес как для получения различных карбидных покрытий на металлах, придающих особые физико-механические свойства поверхности изделий (высокая коррозионная и износостойкость, твердость и т. д.), так и для исследования возможности синтеза различных модификаций углерода, а также установления влияния материала подложки или продукта их взаимодействия на структуру и свойства образующегося углерода. Влияние подложки на закономерности роста графита исследовано лишь в работах [4, 5, 9] на системах $\text{W}-\text{CH}_4$ [4], $(\text{Ni}, \text{Mo}, \text{W}-\text{Re})-\text{CH}_4$ [5] и на кварце [9]. Все исследования проведены при $T \leq 1373^\circ\text{K}$, а в [6—8] стадия образования графита не исследовалась.

В данной работе исследованы кинетика и механизм гетерогенного разложения CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 на переходных металлах IV A—VA подгрупп (Ti , Zr , Nb , Ta) в широком диапазоне изменения температуры металла $1273-3073^\circ\text{K}$ и давления газообразного реагента ($P=1,33-40 \text{ кПа}$). Изучено влияние фазового состава и состояния поверхности на закономерности гетерогенного разложения и свойства пирографита. Исследования проводились электротермографическим методом [10], принцип которого заключается в том, что тонкая металлическая нить в среде газообразного реагента нагревается прямым пропусканием постоянного электрического тока. Метод позволяет проводить исследования до температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента. В ходе процесса измеряются привес образца, электросопротивление нити, проводятся рентгенофазовый и металлографический анализы твердых продуктов, хроматографический анализ газовой среды.

На рис. 1 показано изменение привеса танталовой нити ($d=100 \text{ мкм}$) во времени в результате взаимодействия с этиленом. Стадийность процесса, как показали результаты металлографического и рентгенофазового анализов, обусловлена изменением фазового состава поверхности. Так, I стадия на рис. 1 характеризуется разложением этилена на поверхности фазы TaC , а II стадия—на поверхности пирографита.

Отметим, что такой стадийный характер процесса наблюдается во всех изученных системах, где происходит осаждение свободного углерода.

Стадийность процесса четко выявляется и на кривых изменения электросопротивления образцов в ходе процесса, показанных на рис. 2. Увеличение электросопротивления циркониевой нити во время реакции обусловлено образованием карбидной фазы ZrC , обладающей меньшей

удельной проводимостью по сравнению с чистым цирконием. Появление пирографитовой пленки на поверхности образца приводит к уменьшению электросопротивления нити и становится заметным при определенной толщине пирографитового слоя (в данном случае $\sim 2-4$ мкм).

С изменением температуры нити, давления и газа изменяется время перехода от I стадии ко II.

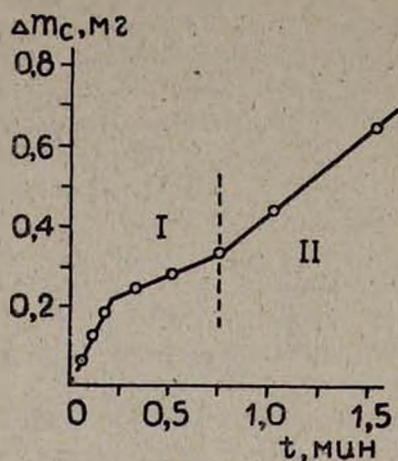


Рис. 1. Кинетическая кривая привеса танталовой нити при взаимодействии с этиленом, $T=2673^\circ\text{K}$, $P=1,33$ кПа.

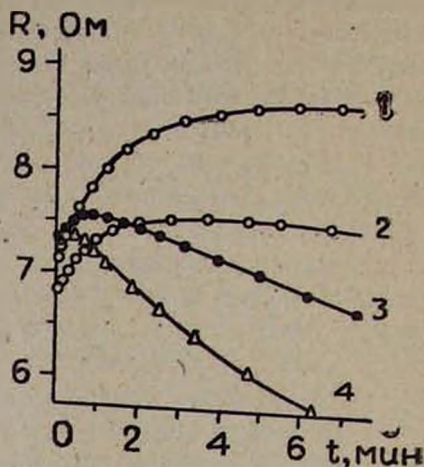
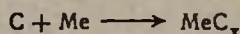
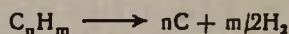


Рис. 2. Изменение электросопротивления циркониевой нити во времени при взаимодействии с метаном (1) и ацетиленом (2, 3, 4), $P=1,33$ кПа; 1, 2 — $T=1873$, 3 — $T=2093$, 4 — $T=2123^\circ\text{K}$.

Исходя из данных хроматографического анализа газовой среды и количества выделенного углерода (привес образца), гетерогенный распад углеводородов на реакционной подложке можно представить по схеме:



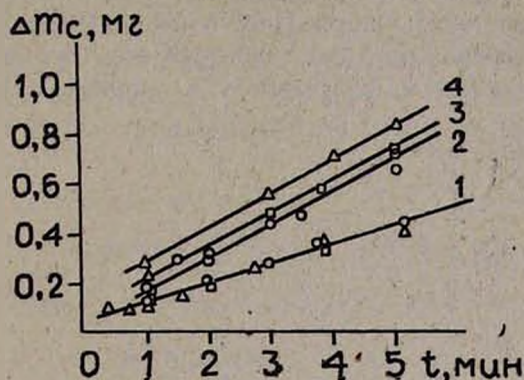
В I стадии образовавшийся углерод переходит в металл и приводит к соответствующим карбидам металлов. Во II стадии наряду с этим на поверхности образца выделяется свободный углерод в виде плотной пирографитовой пленки.

На титановой нити во всем изученном диапазоне температур ($1273-1773^\circ\text{K}$) и давлений газов (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2) углерод в свободном виде не осаждается. То же самое наблюдается и при разложении метана на поверхностях циркониевой, ниобиевой и танталовой нитей при давлении 133 кПа. Однако с увеличением давления скорость гетерогенного распада метана превышает скорость реагирования углерода с металлом настолько, что образование карбидных фаз сопровождается выделением свободного углерода. Изменением внешних параметров (P , T), вида газа можно регулировать соотношение толщин пироуглеродной (δ_c) и карбидных (δ_{MeC_x}) пленок: при высоких температурах и низких

давлениях соотношение δ_C/δ_{MeC_x} уменьшается, при низких температурах и высоких давлениях увеличивается.

На скорость разложения газов наиболее сильное влияние оказывает фазовый состав поверхности. На карбидных фазах скорости разложения углеводородов могут быть как больше, так и меньше скоростей разложения этих же газов на поверхности пирографита (константы распада могут отличаться на порядок).

Рис. 3. Кинетические кривые разложения C_2H_4 (1) и C_2H_2 (2, 3, 4) на поверхности пирографита, осажженного на различных подложках, $T=2073^\circ K$, $P=1,33$ кПа: 1 — Zr, Ta, Nb; 2 — Nb (○); 3 — Ta (□); 4 — Zr (△).



Для выяснения вопроса о возможном влиянии подложки на скорость роста пирографитового слоя ставились специальные эксперименты, которые показали, что независимо от материала подложки состояние поверхности осажженной пирографитовой пленки оказывается одинаковым. Так, на рис. 3 приведены кинетические кривые привеса образцов при разложении этилена на поверхности пирографита, осажженного на различных металлах (Ta, Nb, Zr). Из приведенных данных видно, что скорость разложения данного газа не зависит от вида подложки, на которой выделяется пирографит. Смещение кривых, наблюдаемое при гетерогенном распаде ацетилена, обусловлено различными скоростями образования TaC, NbC, и ZrC (I стадия).

Скорость роста толщины пироуглеродной пленки после некоторого «периода индукции» (t_0) становится постоянной и описывается линейным кинетическим уравнением:

$$\delta_C = K(t - t_0),$$

где $K = K(T)$ — константа роста пирографитового слоя.

На рис. 4 приведены кинетические кривые роста пироуглерода на металлических нитях. Данные получены металлографическими измерениями на поперечных шлифах.

Отметим, что из газовой фазы на нагретых металлических нитях пироуглерод осаждается в виде равномерного слоя, механические свойства которого зависят от условий осаждения. При сравнительно больших скоростях осаждения (высокие температуры и давления) получаются плотные и прочные пленки. Микротвердость этих пленок близка к микротвердости алмаза, значение плотности близко к рентгеновской —

2.25 г/см³ (пористость меньше 5%). При низких температурах и давлениях могут получаться сравнительно неплотные пленки.

Поскольку скорость образования пироуглерода зависит от вида газа, то представляло интерес рассмотреть влияние последнего на адсорбционные свойства образовавшегося пирографита. С этой целью измерена скорость разложения C_2H_4 (C_2H_2) на поверхности пирографита, осажденного из C_2H_2 , C_2H_4 при той же температуре. Полученные данные свидетельствуют о том, что независимо от того, разложением какого газа получен пирографит, скорость разложения данного газа на его поверхности постоянна. Последняя указывает на идентичность структуры поверхностного слоя пирографита (определяющего его адсорбционные свойства), полученного из этилена и ацетилена.

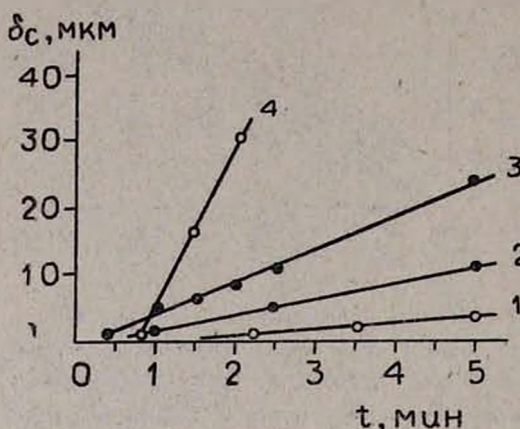


Рис. 4. Рост пироуглеродной пленки во времени на металлических нитях при их взаимодействии с ацетиленом, $P=1,33$ кПа; 1 — Nb, $T=1673^\circ\text{K}$; 2 — Zr, Ta, $T=2003^\circ\text{K}$; 3 — Zr, Ta, $T=2123^\circ\text{K}$; 4 — Ta, $T=2873^\circ\text{K}$.

Давление газов по-разному влияет на скорость разложения углеводородов. Наблюдаются линейное увеличение константы скорости при веса образца и уменьшение или более слабая зависимость скорости от давления. Различно также влияние давления на относительную толщину пироуглеродной и карбидной пленок. Отсюда вытекает, что в исследованных системах процесс разложения газов характеризуется многообразием механизмов, и здесь необходимы дальнейшие подробные исследования закономерностей в каждой паре металл—газ.

ՊԻՐՈԳՐԱՖԻՏԻ ԱՌԱՋԱՑՄԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄԱՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԱՆՑՈՒՄԱՅԻՆ ՄԵՏԱԳՆԵՐԻ ՎՐԱ ԱՄԽԱՋՐԱՄԻՆՆԵՐԻ ԲԱՐՁՐՋԵՐՄԱՍԻՃԱՆԱՅԻՆ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄԻՑ

ՅՈՒ. Ս. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ, Լ. Ս. ԱՐՈՎՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՐԳՍՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՅԱՆ

Բարձր ջերմաստիճաններում էլեկտրոթերմոգրաֆիկ մեթոդով ուսումնասիրվել են անցումային մետաղների վրա աճեցրած պիրոգրաֆիտի մակերեվույթին մեթանի, էթիլենի և ացետիլենի հետերոգեն քայքայման օրինաչափությունները: Ցույց է տրվել, որ քայքայումն ընթանում է երկու էտպով. առաջին էտպը պայմանավորված է կարբիդների առաջացմամբ, իսկ երկրորդը՝ պիրոգրաֆիտի շերտի աճմամբ: Վերջինիս հաստոթյան աճը ժամանակից նկարագրվում է գծային օրենքով:

REGULARITIES IN PYROCARBON FORMATION DURING HIGH-TEMPERATURE PYROLYSIS OF HYDROCARBONS ON TRANSITION METALS

Yu. S. SARDARIAN, L. S. ABOVIAN, A. A. SARKISSIAN and S. L. KHARATIAN

Regularities in the heterogeneous decomposition of CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 on a pyrographite surface deposited on transition metals (Ti, Zr, Nb, Ta) have been studied by an electrothermographic method at high temperatures. It has been shown that the decomposition proceeds in steps,

The first step is conditioned by the formation of carbides and the second one by the increase in the thickness of the pyrographite layer; the dependence of the latter on time has been found to be a linear one.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. П. Теснер, Образование углерода из углеводородов газовой фазы, Изд. «Химия», М., 1972.
2. Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, Рост алмаза и графита из газовой фазы, Изд. «Наука», М., 1977.
3. А. С. Филатов, А. И. Бавер, Н. М. Сидоров, М. И. Чайкун, С. М. Рабинович, Усп. хим., 34, вып. 1, 132 (1965).
4. Д. В. Федосеев, А. А. Кочергина, С. М. Внуков, А. Е. Городецкий, К. С. Успенская, ЖХФ, 55, № 3, 692 (1981).
5. Т. В. Текунова, П. А. Теснер, Химия твердого топлива, 1977, № 5, 151.
6. В. И. Архаров, В. Н. Конев, А. Ф. Герасимов, Физика металлов и металловедение, 9, вып. 5, 695 (1960).
7. А. Ф. Герасимов, В. Н. Конев, Н. Ф. Тимофеева, Физика металлов и металловедение, 11, вып. 4, 596 (1961).
8. G. Horz, K. Lindenmaler, J. Less-Common Metals, 35, 85 (1974).
9. П. А. Теснер, Н. Б. Головина, А. Е. Городецкий, М. П. Полякова, Химия твердого топлива, 1976, № 1, 129.
10. А. Г. Мержанов, Ю. М. Григорьев, С. Л. Харатян, Л. Б. Машкинов, Ж. С. Варта-
нян, Физика горения и взрыва, 1975, № 4, 563.

Армянский химический журнал, т. 36, № 1, стр. 59–61 (1983 г.)

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.124

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАЗВЕТВЛЕНИЕ ГОМОГЕННЫХ ЦЕПЕЙ ОКИСЛЕНИЯ АЦЕТАЛЬДЕГИДА

II. ВЛИЯНИЕ ДИАМЕТРА

А. М. АРУСТАМЯН, Г. А. АРУТЮНЯН, М. П. ДЕМИРЧЯН и А. Б. НАЛБАНДЯН

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 III 1982

В предыдущей работе [1] методом быстрого охлаждения до 25° и более низких температур было показано, что частично прореагировавшие в ходе медленной реакции при 215° смеси ацетальдегида с кислоро-