

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НАУГЛЕРОЖИВАЮЩЕЙ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ: НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАРБИДИЗАЦИИ МОЛИБДЕНА

С. Л. ХАРАТЯН, А. А. ЧАТИЛЯН и А. Г. МЕРЖАНОВ

Институт химической физики АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 III 1989

Исследованы кинетические закономерности высокотемпературной карбидизации молибдена в среде метана, этилена и ацетилена при $T = 1750 \div 2200^\circ$ и $P = 2 \div 25$ торр. Установлено, что максимальные скорости карбидизации молибдена в среде этих газов близки, однако положение максимума по давлению при переходе от метана к ацетилену смещается в сторону более низких давлений. Обнаружено два режима гетерогенного пиролиза газов и роста карбидных слоев. Определены значения кинетических параметров пиролиза и карбидизации.

Рис. 2, табл. 1, библиографический список 9.

Результаты работ по карбидизации переходных металлов в среде газообразных углеводородов свидетельствуют о том, что в ряде случаев [1—3] лимитирующей стадией процесса является гетерогенный пиролиз углеводорода. Скоростью последнего можно варьировать изменением как давления, так и природы углеводорода, оценивая тем самым науглероживающую способность газовой среды, которая в общем случае может зависеть не только от состава газа, но и природы науглероживаемого металла или его карбидов. Роль последнего фактора в литературе часто игнорировалась, что в ряде случаев привело к неправильной интерпретации экспериментальных результатов.

В работе [4] при карбидизации W и Mo в газовой атмосфере установлено, что при одинаковых условиях (P , T) скорость карбидизации Mo больше скорости карбидизации W. Исходя из этого в [4] предполагается диффузионный режим карбидизации W. Однако при этом игнорируется тот факт, что один и тот же углеводород на поверхности молибдена разлагается с большей скоростью, чем на поверхности вольфрама [5, 6]. Для полной информации о науглероживающей способности газовой среды необходимо исследовать каждую пару металл—углеводород.

Ранее нами было установлено [7], что взаимодействие молибдена с этиленом при сравнительно низких температурах ($T \leq 1600^\circ$, $P = 10 \div 100$ торр) сопровождается образованием только низшего карбида— Mo_2C .

В настоящей работе исследовано влияние давления и типа углеводородного газа на кинетические закономерности высокотемпературного взаимодействия молибденовой нити ($d = 100$ мкм) с метаном, этиленом и ацетиленом.

Эксперименты проводились электротермографическим методом [8] в сочетании с металлографическим анализом при $T = 1750 \div 2200^\circ$ и $P = 2 \div 25$ торр. Установлено, что взаимодействие молибдена с вышеуказанными газами сопровождается, в зависимости от усло-

вий проведения процесса образованием однослойной (Mo_2C) или двухслойной (Mo_2C и MoC) диффузионной зоны. При взаимодействии молибдена с этиленом и ацетиленом во всем исследованном интервале температур и давлений наблюдается формирование обеих карбидных фаз молибдена. Аналогичное явление наблюдается и при взаимодействии молибдена с метаном при $P > 3 \text{ торр}$. При $P_{\text{сн}} \leq 3 \text{ торр}$ формируется только низшая карбидная фаза молибдена.

Интересно отметить, что в отличие от других изученных систем ($\text{W} + \text{C}_2\text{H}_4$ [6], $\text{Ta} + \text{C}_2\text{H}_4$ [9] и т. д.), накопление свободного углерода на поверхности образца в данном случае не наблюдается (независимо от типа газа) при повышении давления вплоть до 100 торр. Оно имеет место лишь при более высоких давлениях (300 торр и выше), при которых наблюдается также выделение сажи в объеме реактора.

Поскольку пироуглерод в изученном интервале давлений газов не образуется, то пиролиз газов и рост карбидных слоев описываются одинаковыми кинетическими законами.

Установлено, что в температурном интервале $1700 \div 1900^\circ$ наблюдается поэтапное формирование карбидных фаз: на начальных этапах взаимодействия образуется только низшая карбидная фаза Mo_2C , а при длительном реагировании формируется также фаза MoC .

Вследствие поэтапного формирования карбидных фаз пиролиз указанных газов на поверхности молибдена протекает в две кинетические стадии и описывается в пределах каждой стадии линейным законом. В течение первой стадии происходит пиролиз газов на поверхности фазы Mo_2C со скоростью V_1 , а при переходе во вторую стадию — на поверхности фазы MoC со скоростью V_2 , причем, во всем исследованном интервале температур и давлений $V_1 > V_2$ (табл.).

Аналогично пиролизу, линейным законом описывается также рост карбидных слоев (рис. 1). Из рис. 1 видно, что скорость роста слоя Mo_2C сильно зависит от давления метана и увеличивается с повышением давления. Это обусловлено увеличением скорости пиролиза и свидетельствует о реализации кинетического режима карбидизации. В случае же этилена и ацетилена такая зависимость практически отсутствует. В этом случае область $P \geq 2 \text{ торр}$ соответствует области насыщения скорости карбидизации (пиролиза) по давлению. В случае метана аналогичное явление наблюдается при $P \geq 25 \text{ торр}$ (рис. 1).

С повышением температуры скорости карбидизации и пиролиза увеличиваются, а длительность первой стадии сокращается. Однако, если при взаимодействии молибдена с метаном поэтапность протекания процесса и линейный закон карбидизации (кинетический режим) сохраняются (при $T > 1900^\circ$ и $P \leq 10 \text{ торр}$), то в случае ацетилена и этилена наблюдается иная картина развития процесса (рис. 2), а именно, обе карбидные фазы формируются при этом практически одновременно, процесс протекает в одну кинетическую стадию и описывается уже параболическим законом (диффузионный режим). Заметим, что диффузионный режим карбидизации молибдена в метане с самого начала процесса наблюдается лишь при $P \geq 25 \text{ торр}$.

Значения параболических констант пиролиза и роста карбидных слоев, а также значения линейных скоростей роста слоя Mo_2C для двух температур приведены в таблице.

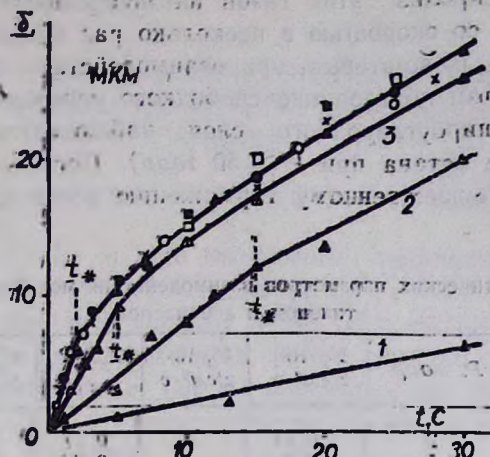


Рис. 1. Кинетические кривые роста карбидного слоя Mo_2C при взаимодействии молибдена с метаном (1 — $P=2$; 2 — 5; 3 — 10; Δ — 25; $\times$ — 50 торр), этиленом ($\blacksquare$ — $P=2$; $\square$ — 10 торр) и ацетиленом ($\bullet$ — $P=2$; $\circ$ — 10 торр) при $T=1750^\circ$.

Таким образом, исходя из результатов настоящей работы можно констатировать, что максимальные скорости карбидизации молибдена в среде вышеуказанных углеводородов достаточно близки, однако положение максимума по давлению при переходе от метана к этилену и ацетилену смещается в сторону более низких давлений. Отсюда следует, что если судить о науглероживающей способности этих газов по максимальным скоростям их пиролиза или карбидизации, то по отношению к молибдену она практически одинакова.

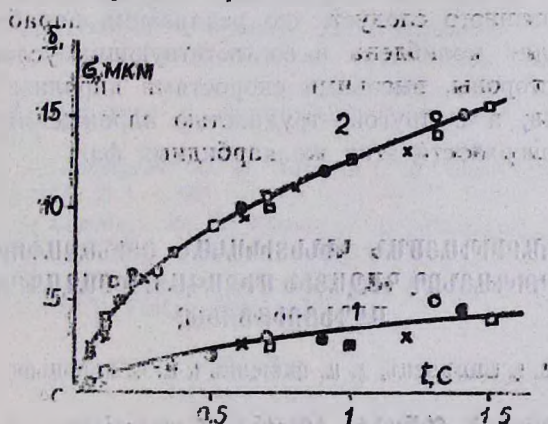


Рис. 2. Кинетические кривые роста карбидных слоев молибдена при $T=2200^\circ$: 1 — MoC , 2 — Mo_2C . $\blacksquare$, $\bullet$ — $P=2$; $\circ$, $\square$ — 10; $\times$ — 25 торр. $\blacksquare$, $\square$ — этилен; $\bullet$, $\circ$ — ацетилен; $\times$ — метан.

В этой связи интересно отметить, что при взаимодействии вольфрама с вышеуказанными газами [6] наибольшую науглероживающую

щую способность проявляет метан, а процесс описывается (независимо от типа газа, давления и температуры) только линейными законами. Причина такого существенного отличия карбидов вольфрама протекает со скоростью в несколько раз меньшей, чем на карбидах молибдена, и, во-вторых, при взаимодействии вольфрама с ацетиленом и этиленом образование свободного углерода на поверхности образца в виде пироуглеродного слоя наблюдается даже при $P = 2 \text{ торр}$ (в случае метана при $P \geq 50 \text{ торр}$). Последнее, как известно [2], приводит к существенному торможению роста карбидных слоев.

Таблица

Значения кинетических параметров взаимодействия молибдена с метаном, этиленом и ацетиленом

Газ	$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ торр}$	$V_1 \cdot 10^3, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$	$V_2 \cdot 10^3, \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$	$V_3 \cdot 10^4, \text{ см/с}$	$K_p^* \cdot 10^4, \text{ г}^2/\text{см}^4 \cdot \text{с}$	$K_0^{**} \cdot 10^3, \text{ см}^2/\text{с}$
CH_4	1750	2	0,61	—	0,17	—	
		5	3,2	—	0,77	—	
		10	9,9	2,2	2,0	—	
		25	16,7	2,2	5,0	—	
	2200	10	77	44	16,7	49	160/12,5
		25	—	—	—	—	
C_2H_4	1750	$2 \div 10$	16	3,0	3,0	—	—
	2200	$2 \div 10$	—	—	—	49	160/12,5
C_2H_2	1750	$2 \div 10$	16,3	3,0	4,0	—	—
	2200	$2 \div 10$	—	—	—	49	160/12,5

* Параболическая константа пиролиза на поверхности фазы MoC.

** Числитель дроби — параболическая константа роста слоя Mo_2C , знаменатель — MoC.

Из вышесказанного следует, что реализация параболического закона карбидизации молибдена в соответствующих условиях обусловлена, с одной стороны, высокими скоростями пиролиза газа на карбидах молибдена, а с другой — трудностью зарождения пироуглеродной фазы на поверхности этих же карбидных фаз.

ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ԿԱՐԲԻԴԱՑՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱԶՄՓՈԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ ԿԱՐԲԻԴԱՑՆՈՂ ԳԱԶԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐԻ ԲԱՂԱՏՐՈՒԹՅԱՆ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ, Հ. Ա. ԶԱՏԻՋՅԱՆ և Ա. Գ. ՄԵՐԺԱՆՈՎ

Ուսումնասիրված է մեթանի, էթիլենի և ացետիլենի միջավայրում մոլիբդենի բարձր շերտաստիճանային կարբիդացման կինետիկական օրինաչափությունները ($T = 1750 - 2200^\circ$ և $P = 2 \div 25 \text{ տորր}$)։ Պարզվել է, որ վերոհիշյալ գազերի միջավայրում մոլիբդենի կարբիդացման առավելագույն արագությունները բավականին մոտ են, սակայն մաքսիմումի դիրքը մեթանից էթիլենին և ացետիլենին անցնելուց շեղվում է հսկի ցածր ճնշումների տիրույթում։

րույթը: Դիտվել են գազերի հետերոգեն քայքայման և կարբիդային շերտերի աճի երկու բեժիմներ: Որոշվել են քայքայման և կարբիդացման կինետիկական պարամետրերի արժեքները:

AN INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE CARBONIZING GAS MEDIUM ON THE KINETIC LAWS OF MOLYBDENUM CARBURIZATION

S. L. KHARATIAN, H. A. CHATILIAN and A. G. MERZHANOV

The kinetic laws of high temperature molybdenum carburization in methane, ethylene and acetylene media at $T=1750-2200^{\circ}\text{C}$ and $P=2-25$ Torr have been studied. It has been established that maximum rates of molybdenum carburization in the medium of above-mentioned gases are nearly the same, but the position of the rate maximum related to pressure is shifted to lower pressure values in going from methane to ethylene and acetylene.

Two regimes for heterogeneous pyrolysis of gases and for the carbide layers growth have been observed. The values of the kinetic parameters of the pyrolysis and of the carburization process have been determined.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Харатян С. Л., Сардарян Ю. С., Саркисян А. А., Мержанов А. Г. — Хим. физика, 1984, т. 3, № 11, с. 1604.
2. Харатян С. Л., Чатилян А. А., Мержанов А. Г. — Хим. физика, 1988, т. 7, № 6, с. 800.
3. Horster H., Kauer E. — Z. Electrochem., 1962, B. 66, H. 8—9, S. 667.
4. Fries R. J., Cummings J. E., Hoffman C. J., Dally S. A. — In.: High Temperature Materials, N.-Y., Springer, 1968, p. 568.
5. Текунова Т. В., Теснер П. А. — Химия твердого топлива, 1977, № 5, с. 151.
6. Харатян С. Л., Чатилян А. А., Мержанов А. Г. — Хим. физика, 1989, т. 8, № 5, с. 619.
7. Харатян С. Л., Чатилян А. А., Азатян Т. С., Мержанов А. Г. — ЖФХ, 1985, т. 59, № 7, с. 1616.
8. Мержанов А. Г., Григорьев Ю. М., Харатян С. Л., Машинов Л. Б., Варданян Ж. С. — ФГВ, 1975, № 4, с. 563.
9. Харатян С. Л., Сардарян Ю. С., Абовян Л. С., Мержанов А. Г. — Электротермографическое изучение кинетики высокотемпературного пиролиза некоторых простых углеводородов на поверхности нагретой танталовой нити. Препринт ИХФ АН АрмССР, Ереван, 1985, с. 63.

