

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №1-2, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.127.546.261.883.26

КИНЕТИКА ТЕПЛО ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КАРБИДИЗАЦИИ ТАНТАЛА

А. Г. КИРАКОСЯН

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 28 XII 2004

Изучены кинетические закономерности химического тепловыделения при высокотемпературной карбидизации тантала в среде метана в изотермических и не изотермических условиях. Исследования проводились электротермографическим методом (ЭТМ). Температурно-временной интервал исследований ($T=1000-2800^{\circ}\text{C}$; $t=0,01-15\text{ c}$) включает в себя условия синтеза карбидов тантала методом СВС. Показано, что процесс высокотемпературной карбидизации тантала в среде метана в изотермических условиях описывается параболическим законом. Определены также вид функции тепловыделения и его параметры при не изотермическом (линейном) режиме нагрева образцов.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 6.

С точки зрения получения карбидов тантала методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1] представляет интерес исследование кинетических закономерностей карбидизации тантала в высокотемпературной области. Этому вопросу посвящены работы [2-3], в которых исследования проводились при продолжительном реагировании в изотермических условиях. При этом первые измерения проводились через нескольких секунд после начала взаимодействия, а самые начальные стадии взаимодействия, характеризующиеся сильной не изотермичностью и высокими скоростями взаимодействия, остаются неисследованными.

В данной работе представлены результаты исследований кинетических закономерностей химического тепловыделения при высокотемпературной карбидизации тантала в среде метана в изотермических и не изотермических условиях. Выбор температурно-временного интервала исследований ($T=1000-2800^{\circ}\text{C}$; $t=0,01-15\text{ c}$) был сделан с учетом условий синтеза карбидов тантала методом СВС.

Методика эксперимента

Исследования проводились электротермографическим методом (ЭТМ), суть которого заключается в нагреве тонких металлических нитей (диаметром 50-200 мкм) в среде газообразного реагента прямым пропусканием электрического тока через образец [3-5]. В опытах использовались танталовые нити марки ТВЧ (ТУ 95.353-82) диаметром 100 мкм. Источником углерода служил метан высокой чистоты (>99.9% об.) при давлении 10 Торр, что, согласно данным [2], обеспечивал диффузионный режим протекания процесса. Электротермографическая установка управлялась компьютером, который обеспечивал нагрев образцов по заранее заданному температурному режиму, а также запись и дальнейшую обработку данных с использованием разработанной специально для этой цели программы. Основные измеряемые параметры процесса – скорость химического тепловыделения, толщины карбидных слоев, а также изменение массы (привес) образцов. Измерение скорости химического тепловыделения позволяет следить за процессом практически с самого начала взаимодействия, что невозможно осуществить на основе гравиметрических и металлографических измерений. Для реализации изотермического нагрева образцы скачкообразно нагревались до определенной температуры, которая в дальнейшем поддерживалась постоянной. Неизотермический режим карбидизации соответствовал линейному нарастанию температуры с 1000°C до необходимой (максимальной) температуры (в наших опытах 2800°C). Скорость нагрева варьировалась от 10 до $3 \cdot 10^4$ °C/с.

Одно из достоинств ЭТМ заключается в возможности прямого экспериментального *in situ* измерения скорости химического тепловыделения практически с самого начала процесса и определения вида кинетической функции тепловыделения (dq/dt) в рамках одного эксперимента (одного образца) при любом температурном режиме нагрева. Для этого образец дважды нагревается в идентичных условиях, причем первый нагрев продолжается до практически полного прекращения тепловыделения. Второй нагрев протекает без химического тепловыделения. Скорость тепловыделения определяется на основе нестационарного уравнения теплового баланса металлической нити с окружающей средой как разность электрических мощностей, выделяемых на нити при первом – реакционном ($W_1(t)$), и втором – инертном ($W_2(t)$) нагревах. Так, при первом нагреве (с химическим тепловыделением) имеем:

$$c_p \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_1(t) + \left(\frac{dq}{dt} \right)_{хим.} - q(T)$$

При втором – инертном нагреве:

$$c_p \frac{d}{4} \frac{\partial T}{\partial t} = W_2(t) - q(T)$$

Для скорости химического тепловыделения получается (вычитанием вышеприведенных уравнений):

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_{хим.} = W_2(t) - W_1(t)$$

При проведении изотермических экспериментов электрическая мощность $W(t)$ фактически равна теплоотдаче $q(T)$ от поверхности нагретой нити в окружающую среду.

Результаты и их обсуждение

Металлографическим анализом установлено, что с самого начала взаимодействия тантала с метаном как при изотермическом нагреве, так и в случае линейного нарастания температуры образуется двухслойная диффузионная зона, состоящая из карбидов тантала – Ta_2C и TaC (рис. 1). Этот факт подтвердился также рентгенофазовым анализом. Как видно из рисунка (на котором изображен фрагмент поперечного сечения образца), образовавшие карбидные слои имеют компактную микроструктуру.

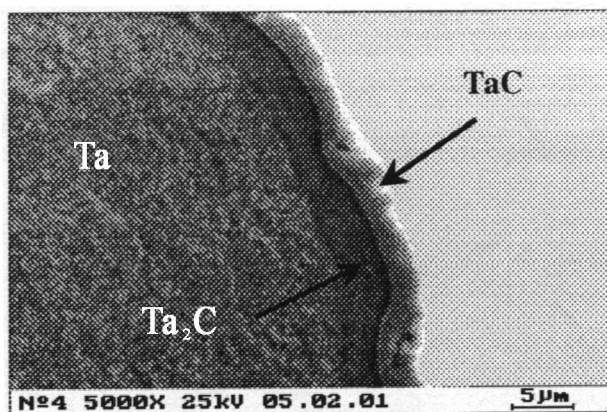


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок поперечного сечения реагировавшей танталовой нити, $V_H=300^\circ C/c$, $t=5$ с.

На рис. 2 приведены кинетическая кривая тепловыделения (а) и ее спрямление в параболических координатах для определения закона химического тепловыделения при изотермическом взаимодействии.

Из приведенного спрямления следует, что кинетика карбидизации на начальной (быстропротекающей) стадии взаимодействия описывается параболическим законом:

$$dq/dt = K_q / \sqrt{t},$$

где t – время взаимодействия (с); K_q – параболическая константа скорости химического тепловыделения ($\text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$). Выполнение параболических временных зависимостей позволяет делать заключение, что высокотемпературная карбидизация тантала на самых начальных стадиях протекает в диффузионно-контролируемом режиме и реализуется граничное условие первого рода [6].

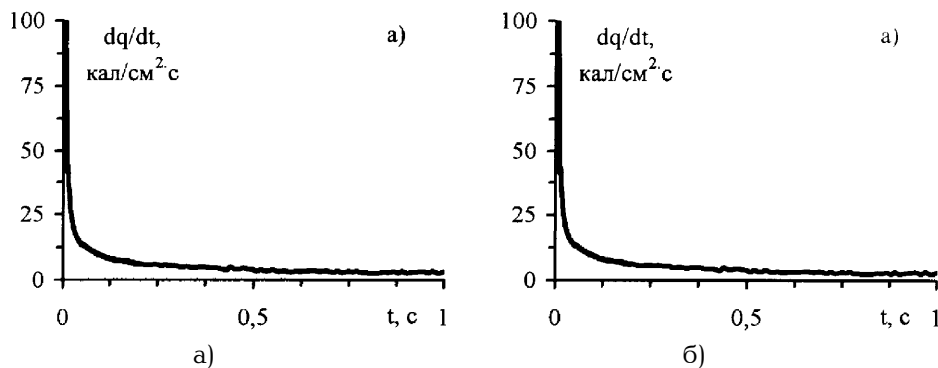


Рис. 2. Кинетическая кривая тепловыделения (а) и соответствующее параболическое спрямление (б) для скорости химического тепловыделения. $T=2400^\circ\text{C}$; $P_{\text{CH}_4}=10 \text{ Торр}$.

Таблица

Значения параболической константы тепловыделения при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	1900	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2700	2800
$K_q, \text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}$	1,04	1,3	1,7	1,8	2,3	2,7	3,2	3,65	4,6	4,7

Определены значения параболической константы скорости химического тепловыделения в широком температурном диапазоне (табл.), и как видно из рис. 3, ее температурная зависимость с удовлетворительной точностью описывается уравнением Аррениуса:

$$K_q = 2,10^2 \cdot \exp(-22,800/RT), \text{кал}/\text{см}^2 \cdot \text{с}^{1/2}.$$

В работе исследовалось также влияние скорости нагрева на кинетику химического тепловыделения. Измерения при различных значениях скорости нагрева показали, что тепловыделение имеет место как на стадии нарастания температуры (неизотермические условия), так и после установления максимальной температуры (рис. 4). При относительно низких скоростях нагрева основное изменение функции тепловыделения происходит на стадии линейного роста температуры (рис. 4а). Из полученных данных видно, что с повышением величины

скорости нагрева функция тепловыделения перемещается в область максимальной (постоянной) температуры (рис. 4б,в) и приближается к таковой для изотермического реагирования (рис. 2).

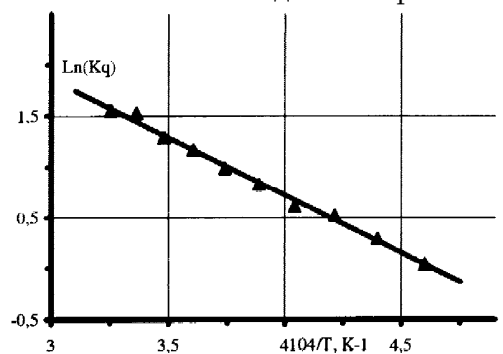


Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости химического тепловыделения.

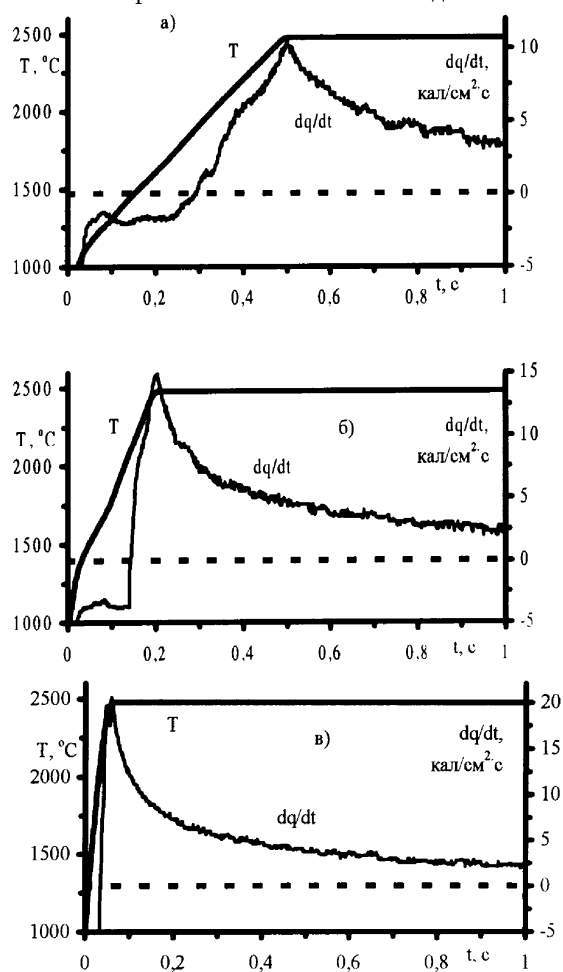


Рис. 4. Кинетические кривые скорости химического тепловыделения в условиях линейного нарастания температуры. $V_n = 3000^\circ\text{C}/\text{с}$ (а), $7500^\circ\text{C}/\text{с}$ (б), $30000^\circ\text{C}/\text{с}$ (в).

На рис. 5 приведена зависимость максимального значения скорости тепловыделения от скорости нагрева образцов. Видно, что с ростом скорости нагрева наблюдается значительное увеличение максимального значения скорости тепловыделения.

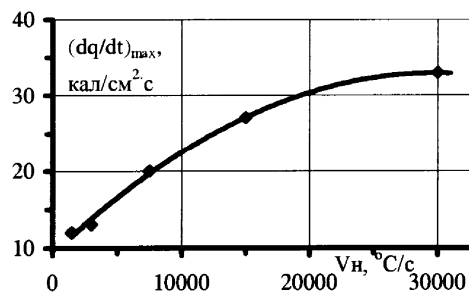


Рис. 5. Зависимость максимального значения скорости химического тепловыделения от скорости нагрева.

Установлено, что при скоростях нагрева более 30000°С/с карбидизация тантала протекает практически в изотермических условиях (здесь применимы законы изотермического реагирования). Следовательно, более высокие скорости нагрева не оказывают значительного влияния на функцию тепловыделения.

Из вышесказанного сделаны выводы. Установлено, что высокотемпературная карбидизация тантала на самых начальных стадиях протекает в диффузионно-контролируемом режиме и описывается параболическим временным законом. Определены значения параболических констант скорости тепловыделения в широком диапазоне температур. При достаточно высоких скоростях нагрева взаимодействие происходит практически в изотермических условиях.

ՏԱՆՏԱԼԻ ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ԿԱՐԲԻԴԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՋԵՐՄԱՆՁԱՏՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱՆ Ա. Ղ. ԿԻՐԱԿՈՍՅԱՆ

Ոսումնասիրվել է մեթանի միջավայրում իզոթերմ և ոչ իզոթերմ պայմաններում տանտալի բարձր ջերմաստիճանային կարբիդացման պրոցեսի քիմիական ջերմանջատման կինետիկական օրինաչափությունները: Հետազոտությունները իրականացվել են էլեկտրաթերմոգրաֆիկ մեթոդով (ԷԹՄ): Հետազոտություններում ջերմաստիճանա-ժամանակային տիրույթները ($T=1000-2800^{\circ}\text{C}$; $t=0,01-15$ վրկ) ամբողջությամբ ներառում են ԲԻՄ եղանակով տանտալի կարբիդների սինթեզի պայմանները: Ցույց է տրված, որ մեթանի միջավայրում տանտալի բարձր ջերմաստիճանային կարբիդացման պրոցեսն իզոթերմ պայմաններում նկարագրվում է պարաբոլիկ օրենքով: Որոշվել են ջերմանջատման ֆունկցիայի տեսքը և պարամետրերը նմուշների ոչ իզոթերմ (զծային) տաքացման պայմաններում:

THE KINETICS OF HEAT RELEASE AT HIGH TEMPERATURE CARBIDIZATION OF TANTALUM

A. G. KIRAKOSYAN

Kinetic laws of chemical heat release during high temperature carbidization of tantalum in methane medium are studied under the isothermal and non-isothermal conditions. The experiments were conducted using Computer Assisted Electrothermographical (CAE) method. The temperature-temporal ranges of studies ($T=1000-2800^{\circ}\text{C}$; $t=0.01-15\text{ s}$) include conditions of tantalum carbide synthesizing by the self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method. It was shown that the process of tantalum high-temperature carbidization in methane at isothermal conditions is described by a parabolic law. Also the heat release function and its parameters at non-isothermal (linear) conditions of heating regime were determined.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Нерсисян Г.А., Харатян С.Л.* // Хим. ж. Армении, 1983, т.36, №1, с.49.
- [2] *Харатян С.Л., Асатрян К.В., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1990, т. 9, №8, с. 1111.
- [3] *Kharatyan S.L., Kirakosyan A.G.* // CIMTEC-2002, 3-rd Forum on New Materials – Part II: 2-nd Int. Conference “Mass and Charge Transport in Inorganic Materials”, Florence, Italy, 2002, p.73.
- [4] *Мержанов А.Г., Григорьев Ю.М., Харатян С.Л.* // ФГВ, 1975, №4, с. 536.
- [5] *Kharatyan S.L.* // Int. J. of SHS, 1998, v.7, №4, pp.439.
- [6] *Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов. М., Металлургия, 1985, с.25.