

Влияние растворенных газов на энергетические характеристики титана

*Копыт Н.Х., Садлий Т.П.,
Калинчак В.В., Милова Л.Г., Копыт Н.Н.*

Одесский национальный университет

Представлены результаты экспериментальных исследований кинетики растворения водорода и азота в дисперсном титане. Изучено влияние газов, растворенных в титане, на кинетику низко- и высокотемпературного окисления дисперсного титана в различных окислительных средах. Представлена методика определения коэффициентов диффузии и энергии активации по кинетическим зависимостям растворения и окисления.

Ключевые слова: окисление дисперсного титана, кинетика растворения газов, водород, азот.

Представлено результати експериментальних досліджень кінетики розчинення водню та азоту в дисперсному титані. Вивчено вплив газів, розчинених у титані, на кінетику низько- та високотемпературного окислення дисперсного титану в різних окислювальних середовищах. Представлено методику визначення коефіцієнтів дифузії та енергії активації за кінетичними залежностями розчинення та окислення.

Ключові слова: окислення дисперсного титану, кінетика розчинення газів, водень, азот.

Исследование горения гетерогенных систем, состоящих из металлических частиц и окислителя, имеет большое значение для науки и многих отраслей современной техники. Разработка новых схем и типов двигателей, совершенствование их работы и повышение эффективности используемых топлив, разработка новых взрывчатых веществ и новых высококалорийных топлив приводят к необходимости углубленного исследования гетерогенного горения взвесей твердого горючего, исследования явлений взрыва, детонации и других газодинамических явлений в газовзвесах.

Правильная организация основных рабочих процессов при сжигании диспергированных твердых топлив позволяет экономить природные энергетические ресурсы и получать энергию в таком виде, в каком она наиболее удобна для тех или иных целей. Повышение эффективности использования топлива имеет первостепенное значение для решения такой очень важной проблемы современности, как уменьшение загрязнения воздушного бассейна. Взаимосвязь этих вопросов обусловлена тем, что при повышении эффективности использования топлива большое внимание уделяется обеспечению полноты сгорания. Это позволяет устранить или уменьшить загрязнение воздушного бассейна токсичными оксидами углерода и азота, сажей и другими вредными выбросами.

В настоящее время при изучении горения аэрозвеси учитывают влияние процессов, про-

исходящих при высокой температуре на поверхности частиц. Однако, многие металлы, используемые в металлургии, пиротехнике и ракетной технике, растворяют в себе в ощутимых количествах различные газы, которые изменяют физико-химические свойства этих металлов и их поверхностей. Среди таких металлов титан заслуживает особое внимание, поскольку он широко используется в промышленности, а диспергированный титан стал одним из важных компонентов твердых топлив.

Взаимодействие титана с газами может протекать в различных газовых средах при разных температурах. В результате такого взаимодействия образуются химические соединения, твердые растворы, что приводит к глубоким изменениям в металле и его строении, а также технологических и эксплуатационных свойств, характеристик воспламенения и горения.

Взаимодействие металлов с газами в большой степени зависит от свойств образовавшихся продуктов, в частности, от их термодинамической стабильности, особенности кристаллического строения. Взаимодействие титана с газами происходит в следующей последовательности: а) диссоциация молекул газа на поверхности металла, сорбция атомов газа поверхностью металла, образование мономолекулярного слоя газа на поверхности металла; б) выделение атомов газа из адсорбционного слоя; в) диффузия газа, то есть прохождение атомов газа через кристаллическую решетку металла; г) переход атомов газа

в раствор, то есть собственно растворение газа в металле.

Энергия диссоциации молекул водорода — $43,6 \cdot 10^4$, азота — $94,5 \cdot 10^4$ Дж/моль. Диффузия газа через металл является следующей за диссоциацией стадией, предшествующей растворению газа в металле.

Если в кристаллической решетке металла отсутствуют такие дефекты, как вакансии атомов металла, то диффузия газа в металле не может идти по вакансионному механизму, а только по механизму внедрения. Титан существует в виде двух аллотропических модификаций: ниже температуры 1155 К — устойчивая α -форма с гексагональной плотноупакованной решеткой ($a = 0,2951$ нм, $c = 0,4679$ нм), выше этой температуры — β -форма с кубической объемно-центрированной решеткой ($a = 0,3269$ нм). Диффузия по механизму внедрения может происходить только в том случае, если размер внедряемого в кристаллическую решетку металла атома газа намного меньше расстояния между атомами кристаллической решетки металла. Диаметры атомов водорода, азота и кислорода — соответственно 0,078; 0,175; 0,186 нм [1, 2]. Следовательно, водород, азот и кислород способны диффундировать в титан и образовывать твердые растворы внедрения.

Следующим этапом является растворение газа в металле. Часть атомов газа, диффундирующих через металл, задерживается в его кристаллической решетке. Скорость растворения может ограничиваться диффузионным процессом или медленной стадией реакции на поверхности такой, как диссоциация молекул водорода. Повышение температуры увеличивает скорость реакции. Азот, как и водород, в больших количествах растворяется в α -модификации титана. При температурах до 1125 К слой нитрида на поверхности металла не обнаруживается, а если он и образуется, то быстро растворяется в металле. Растворение азота в титане протекает значительно медленнее, чем водорода. В интервале 800–1125 К взаимодействие титана с азотом подчиняется параболическому закону.

Максимальная растворимость водорода в α -титане — 0,17, β -титане — 4 % (мас.). При взаимодействии титана с водородом происходит образование твердого раствора внедрения водорода в титане, атомы водорода располагаются в междоузлиях кристаллической решетки титана. При дальнейшем взаимодействии водорода с титаном наряду с образованием твердого раствора идет химическая реакция взаимодействия титана с водородом с образованием гидрида титана TiH_2 .

Для количественных оценок скоростей горения, особенно окисления частиц металлов

при относительно низких температурах, при оценке влияния растворенных водорода и азота на предпламенные процессы и температуру воспламенения необходимо знать величину скорости диффузии процесса растворения водорода и азота в титане. Проведено исследование кинетики растворения водорода в титане при парциальных давлениях водорода (6,6; 13,2; 19,7; 26,4) $\cdot 10^3$ Па и температуре 673 К; исследование кинетики растворения водорода в титане при температурах 523, 573, 623 К и постоянном парциальном давлении $P = 26,4 \cdot 10^3$ Па; определение коэффициента диффузии при растворении водорода в дисперсном титане; исследование влияния растворенного в разных массовых концентрациях (0,1; 0,15; 0,2) водорода на предпламенные процессы, температуру воспламенения дисперсного титана и время индукции.

Газы в определенных количествах вводились в дисперсный металл на специальной установке, принцип работы которой основан на поглощении газов порошками металлов при определенной температуре и предварительном вакуумировании порошков. Установка состоит из четырех основных узлов: системы для создания вакуума; системы для подачи растворимого газа (водорода и азота); реакционного сосуда; измерительной системы для определения количества растворенного газа в титане.

Титан уже при комнатной температуре растворяет в себе водород. С повышением температуры основное влияние оказывает не каталитическая диссоциация, а тепловая. Скорость растворения водорода в дисперсном титане повышается с повышением температуры.

Для определения коэффициента диффузии проводилось исследование кинетики растворения водорода в титане при температурах 523, 573, 623 К и парциальном давлении водорода $26,4 \cdot 10^3$ Па (рис.1).

Продолжительность процесса растворения водорода в титане изменялась от десятков секунд до 300 с. Из экспериментальных данных получены коэффициенты диффузии водорода в титан при разных температурах, m^2/c : $D_{523} = 4,8 \cdot 10^{-14}$; $D_{573} = 7,4 \cdot 10^{-13}$; $D_{623} = 2,2 \cdot 10^{-12}$.

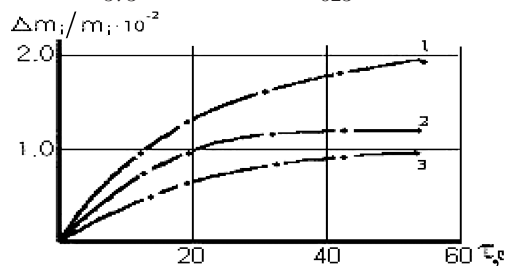


Рис.1. Кинетика растворения водорода в дисперсном титане при постоянном парциальном давлении водорода $26,4 \cdot 10^3$ Па и разных температурах, К: 1 — 623; 2 — 573; 3 — 523.

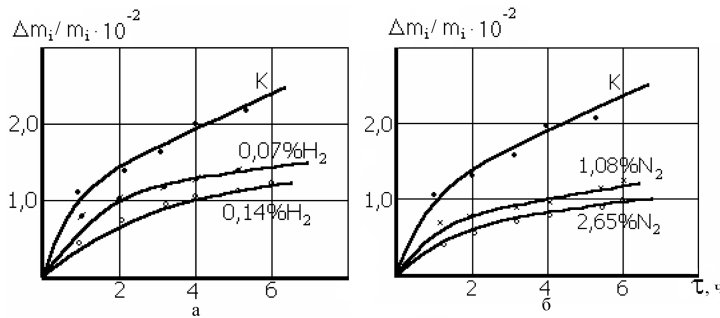


Рис.2. Кинетические кривые низкотемпературного окисления дисперсного титана: чистого (К), с растворенными водородом (а) и азотом (б) при 800 К.

Из зависимости $\ln D = f(1/T)$ определена энергия активации растворения водорода в дисперсном титане: $E = (52,2 \pm 2) \cdot 10^3$ Дж/моль.

Азот начинает заметно реагировать с титаном при температурах выше 900 К, как и водород, растворяясь в больших количествах и образуя TiN. До 1100 К слой нитрида на поверхности металла не обнаруживается, так как азот быстро растворяется в металле. При 1000–1200 К появляется тонкий нитридный слой, который не предохраняет металл от окисления, так как оксиды титана более стабильны, чем его нитрид. Реакция взаимодействия дисперсного титана с азотом протекает значительно медленнее, чем с водородом. Вследствие образования нитридной пленки давление азота не оказывает влияния на растворимость газа в титане. При 800–1100 К взаимодействие титана с азотом подчиняется параболическому закону. Структура соединения титана с азотом представляет собой твердый раствор внедрения. Азот оказывает существенное влияние на механические свойства титана. Предел прочности увеличивается уже при небольших концентрациях азота, что сохраняется и при высоких температурах.

Для определения коэффициента диффузии азота в титан проводились исследования кинетики растворения азота в дисперсном титане в изотермических условиях при температурах 800; 850; 900 К и парциальном давлении азота $105,6 \cdot 10^3$ Па. Время насыщения дисперсного титана азотом достигало 30 мин. Получены такие значения коэффициента диффузии азота в титан, m^2/c : $D_{800} = 29,5 \cdot 10^{-16}$; $D_{850} = 51,7 \cdot 10^{-16}$; $D_{900} = 18,5 \cdot 10^{-15}$. С увеличением температуры скорость

Таблица 1

Содержание H ₂ , % (мас.)	Показатель степени b	Содержание азота, % (мас.)	Показатель степени b
Ti + 0,07 % H ₂	0,35	Ti + 1,08 % N ₂	0,38
Ti + 0,14 % H ₂	0,30	Ti + 2,65 % N ₂	0,35

Примечание. Чистый Ti имеет b = 0,40.

растворения азота в титане, лимитируемая диффузией, увеличивается. Определено значение энергии активации процесса растворения азота в титане: $E = (15,2 \pm 1) \cdot 10^4$ Дж/моль.

Кинетика низкотемпературного окисления исследовалась для контрольного порошка титана (без предварительно растворенных газов) и дисперсного титана с растворенными в нем азотом и водородом при 800 К в атмосфере воздуха (рис.2). Данные по привесу массы сняты с ленты самописца с интервалом в 1 ч.

Из зависимостей $\lg(\Delta m/m) = \lg \tau$ получено, что процесс окисления титана при 800 К подчиняется следующей закономерности:

$$\Delta m_i / m_i = a \tau^b,$$

где τ — время окисления; значения показателя степени b представлены в табл.1.

Таким образом, растворенные в дисперсном титане водород и азот замедляют процесс окисления. Объясняется это тем, что при повышении температуры наблюдается процесс выделения из металла растворенных газов, что препятствует диффузии кислорода из окружающей среды.

Исследование влияния растворенных газов на кинетику высокотемпературных процессов окисления дисперсного титана проводилось при разных температурах, разных массовых концентрациях растворенных в дисперсном титане водорода и азота и в различных окислительных средах (кислород, воздух, водяной пар, хлор, закис азота).

На предпламенные процессы дисперсного титана значительное влияние оказывают растворенные в нем газы. В связи с этим при составлении уравнения теплового баланса необходимо учитывать прогрев частицы за счет химической реакции растворения кислорода в предпламенный период. Записываем уравнение теплового баланса, предполагая следующее: частица имеет сферическую форму; тепловыделение происходит в результате растворения оксида в титане и поверхностной реакции образования окисной пленки; теплоотвод осуществляется отходящими газами и в результате конвекции; температура одинакова по всему объему частицы; за предпламенный период глубина превращения мала.

Учитывая теплопотери в результате отвода растворенных в металле газов, уравнение теплового баланса принимает вид:

$$c_p r_p \rho_p (dT_p / d\tau) / 3 = Q_0 W_0 - \alpha (T_p - T_g) - c_g \rho_g v_S (T_p - T_g); T_p (t = 0) = T_{pb},$$

$$v_S = (dm/dt)_{dg} / 4\pi r_p^2 \rho_g;$$

$$(dm/dt)_{dg} = 4\pi r_p^2 \beta_g C_g;$$

$$\beta_g = D_g \text{Sh} / 2r_p; \quad \alpha = \lambda_g \text{Nu} / 2r_p;$$

$$v_s = \beta_g C_g / \rho_g = (D_g \text{Sh} / 2r_p)(C_g / \rho_g);$$

$$W_0 = K_0 C_{o\infty} \cdot e^{-E/RT_p},$$

где c_p — удельная теплоемкость частицы; r_p — радиус частицы; ρ_p — плотность частицы; T_p , T_g — соответственно температура частицы и газовой среды; Q_0 — тепловой эффект реакции, рассчитанный на единицу массы окислителя; W_0 — скорость химической реакции по кислороду; v_s — скорость отвода растворенных в металле газов; $C_{o\infty}$ — относительная массовая концентрация окислителя в газовой фазе; C_g — концентрация растворенных газов в титане.

Рассмотрим критические условия воспламенения с учетом влияния растворенных газов в титановой частице, пренебрегая теплотерями излучением:

$$(\xi_1 + \xi_2)_{\text{cr.i}} \approx 2,71;$$

$$\xi_1 = \frac{\alpha RT_g^2 / E}{Q_0 \rho_g C_{o\infty} K_0 e^{-E/RT_g}}; \quad \xi_2 = \frac{v_s c_g \rho_g RT_g^2 / E}{Q_0 \rho_g C_{o\infty} K_0 e^{-E/RT_g}},$$

где ξ_1 — ньютоновский теплоотвод; ξ_2 — теплоотвод при выходе растворенных газов.

Тогда

$$\left[\frac{(\alpha + v_s c_g \rho_g)(RT_g^2 / E)}{Q_0 \rho_g C_{o\infty} K_0 e^{-E/RT_g}} \right]_i \approx 2,71, \quad r_{pi} = f(T_{gi}).$$

Так как $\alpha = \lambda_g \text{Nu} / 2r_p$, то, когда $r_p \rightarrow 0$, будет $\alpha \rightarrow \infty$.

Период индукции определяется из уравнения теплового баланса, преобразованного методом Тодеса:

$$d\Theta / d \bar{t} = e^\Theta - (\xi_1 + \xi_2) \Theta, \quad \Theta(\bar{t} = 0) = 0;$$

$$\Theta = (T_p - T_g)E / RT_g^2;$$

$$\bar{t}_{\text{ind}} = \int_0^\infty \frac{d\Theta}{e^\Theta - (\xi_1 + \xi_2) \Theta}, \quad \bar{t} = \tau / \tau_{\text{ch}},$$

где τ_{ch} — характерное время химической реакции.

Методом Тодеса приближенно находим этот интеграл:

$$\bar{t}_{\text{ind}} = \frac{\sqrt{2\pi}}{e} \left(1 - \frac{\xi_1 + \xi_2}{e}\right)^{-1/2}.$$

Температура T_{gi} воспламенения частицы определяется в виде

$$e^{E/RT_{gi}} = \frac{A}{\xi_1 + \xi_2}; \quad \frac{E}{RT_{gi}} = \ln \frac{A}{\xi_1 + \xi_2},$$

где A — безразмерная величина, учитывающая теплофизические свойства частицы, среды и размер частицы.

Тогда

$$T_{gi} = E / \{R \ln [A / (\xi_1 + \xi_2)]\}.$$

На рис.3 представлены расчетные зависимости задержки воспламенения частицы титана при следующих константах: $E = 170000$ Дж/моль, $Q_0 = 29 \cdot 10^6$ Дж/кг, $\text{Nu} = 2$, $K_0 = 3 \cdot 10^9$ м/с, $\lambda_g = 8,19 \cdot 10^{-2}$ Вт/(м·К). Из расчетных данных следует, что увеличение температуры окружающего газа приводит к уменьшению времени индукции, а наличие в частице растворенного газа приводит к увеличению температуры воспламенения. Растворенные газы оказывают существенное влияние на τ_{ind} при относительно низких температурах воспламенения, их влияние монотонно убывает с увеличением температуры окружающего газа.

Время задержки воспламенения зависит не только от температуры окружающего газа, но и от размера частицы. На рис.4 представлены данные расчетов τ_{ind} в зависимости от температуры окружающего газа для частиц разных размеров. Видно, что при увеличении температуры окружающего газа время задержки воспламенения меняется все меньше и выходит на стационарное значение. С увеличением размера частиц до 100 мкм влияние растворенных газов на время задержки воспламенения практически не сказывается.

Оба эти факта можно объяснить следующим образом. Под задержкой воспламенения понимается тот промежуток времени, который

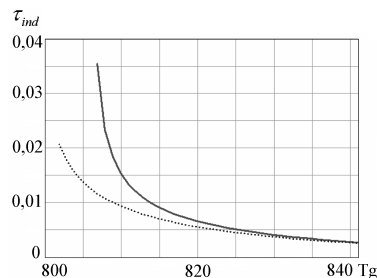


Рис.3. Зависимость времени индукции τ_{ind} (с) от температуры окружающего газа T_g (К) для частицы титана радиусом 10 мкм с учетом (сплошная линия) и без учета (пунктир) растворенного в титане кислорода.

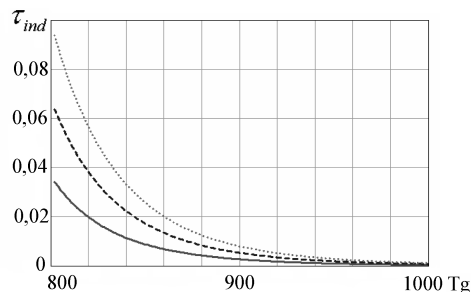


Рис.4. Зависимость времени индукции τ_{ind} (с) от температуры окружающего газа T_g (К) для частиц титана радиусом 50 мкм (сплошная линия), 100 мкм (пунктир), 150 мкм (точки).

Таблица 2. Влияние растворенных газов на параметры A и n в формуле $\tau_{\text{ind}} = A d^n$ при воспламенении дисперсного титана в среде кислорода

Температура потока, К	Атомное содержание, %	A	n
1200	5,0	$5,9 \cdot 10^5 / 5,9 \cdot 10^5$	1,30/1,30
1200	8,0	$2,6 \cdot 10^6 / 2,6 \cdot 10^6$	1,35/1,35
1250	5,0	$1,0 \cdot 10^5 / 1,0 \cdot 10^5$	1,25/1,25
1250	8,0	$0,9 \cdot 10^6 / 0,9 \cdot 10^6$	1,30/1,30
1300	5,0	$8,0 \cdot 10^4 / 8,0 \cdot 10^4$	1,20/1,20
1300	8,0	$7,0 \cdot 10^5 / 7,0 \cdot 10^5$	1,20/1,20

Примечание. В числителе — азот, в знаменателе — водород. Отсчитывается от момента ввода ее в нагретую среду до момента появления интенсивного свечения. Тогда величину задержки воспламенения можно представить как $\tau_{\text{ind}} = \tau_{\text{h}} + \tau_{\text{ci}}$ (здесь τ_{h} — время прогрева частицы титана; τ_{ci} — период химической индукции).

То есть весь процесс нагрева частицы титана можно разбить на две стадии. На первой — нагрев происходит за счет подвода тепла из окружающей среды к частице титана. На второй, высокотемпературной, — за счет химической реакции окисления. При увеличении температуры окружающего газа увеличивается теплотвод к частице. Это уменьшает продолжительность первой стадии τ_{h} и оказывает слабое влияние на продолжительность второй τ_{ci} .

В то же время на задержку воспламенения частиц влияет и период химической индукции. Период химической индукции связан с количеством растворенных газов. Поскольку концентрация растворенного водорода невелика (0,2 % (мас.)), то он оказывает существенное влияние только на частицы малых размеров. С увеличением концентрации растворенных газов (водорода, азота) их влияние будет существенным и для крупных частиц.

Один из возможных механизмов влияния растворенных газов на предпламенные процес-

сы и температуру воспламенения титана следующий: процесс растворения газов в титане, как известно, — процесс экзотермический, проходящий с большим выделением тепла. При нагреве частиц титана до температур воспламенения наблюдается явление противодиффузии газа из титана, который должен идти с поглощением тепла и препятствует доступу окислителя к частице титана, забирает часть тепла, выделяемого в результате химической реакции окисления, что повышает температуру воспламенения частиц дисперсного титана и увеличивает период индукции.

В табл.2 приведены параметры A и n для воспламенения титана, содержащего растворенные азот и водород в кислороде при 1200, 1250, 1300 К. Порошок титана насыщался азотом в количестве 1,08, 1,90, 2,65 % (мас.). Исследования показали, что на увеличение времени индукции частиц титана в первую очередь оказывает влияние не химическая природа газа, а количество атомов растворенного газа в металле. Одинаковое атомное содержание газа (азота и водорода) в титане в одинаковой мере увеличивает время предпламенного разогрева частиц титана.

Газы — азот и водород, — проникая на всю толщину частицы титан, образуют с ним твердый раствор внедрения, внедряясь в междоузлия кристаллической решетки металла. При повышении температуры частицы в процессе ее нагрева до температуры воспламенения газы выталкиваются окислителем из металла и вместе с отходящими газами отводится часть тепла.

Список литературы

1. Левинский Ю.В. Диаграммы состояния металлов с газами. — М.: Мир, 1975.
2. Kalinchak V.V., Kopyt N.Kh., Milova L.G., Sadly T.P. Diffusion kinetics at dissolving gases H_2 , N_2 in the dispersed Titanium // J. of Aerosol Sci. — 2003. — Vol. 22, Suppl. 1. — P. S353–S356.

Поступила в редакцию 28.09.09

The Dissolved Gases Influence on Titanium Energy Characteristics

*Kopyt N.Kh., Sadly T.P.,
Kalinchak V.V., Milova L.G., Kopyt N.N.
Odessa National University*

The results of hydrogen and nitrogen in titanium dissolution kinetics experimental investigation are conducted. The influence of the gases dissolved in titanium on disperse titanium low and highly temperature oxidation in various oxidizing environments is investigated. The diffusion coefficient and activation energy determination method by kinetic dependences of dissolution and oxidation is proposed.

Key words: disperse titanium oxidation, gases dissolution kinetics, hydrogen, nitrogen.

Received September 28, 2009