ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 13, № 4 (2012) С. 1000-1005

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 13, № 4 (2012) P. 1000-1005

УДК 536.46

ISSN 1729-4428

С.Г. Орловська, М.С. Шкоропадо, Ф.Ф. Каримова

Дослідження температурних режимів окислення вольфрамових та молібденових дротиків у повітрі

Одеський національний університет ім. І.І. Мечникова,
Одеса, Україна, вул. Дворянська 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru

В роботі представлені результати досліджень високотемпературного окислення вольфрамових та молібденових дротиків, що нагріваються постійним електричним струмом у повітрі при нормальному тиску. Експериментально визначено часові залежності температури дротиків в умовах нестаціонарного тепломасообміну, швидкості реакції окислення при різних температурах, розраховано константи швидкості та знайдено значення енергії активації реакції окислення металів у різних температурних інтервалах. Проведено фізико-математичне моделювання стаціонарних режимів високотемпературного тепломасообміну та окислення дротиків. Отримано вираз для теплового потоку від дротика до холодних контактів з урахуванням молекулярно-конвективного теплообміну і резистивного нагріву. Результати комп'ютерного моделювання добре узгоджуються з експериментальними даними.

Ключові слова: високотемпературний тепломасообмін, вольфрам, молібден, енергія активації, окислення

Стаття поступила до редакції 15.08.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Дослідження високотемпературного тепломасообміну (ТМО) металевих дротиків, які розжарюються електричним струмом, виконуються вже багато років. У першій половині двадцятого сторіччя співробітники дослідницькій лабораторії General Electric (I. Langmuir, W. E. Forsythe, A.G. Worthing) ретельно вивчали теплофізичні і випромінювальні властивості вольфраму, а також характеристики високотемпературного теплообміну вольфрамових ниток, що розжарюються електричним струмом у вакуумі [1, 2]. Метою цих досліджень була оптимізація конструкцій ламп розжарювання, і саме тому нагрів ниток здійснювався у вакуумі або в інертному газі, що дозволило спростити модель та отримати рішення рівняння теплопровідності в аналітичному вигляді.

В останні роки дослідження високотемпературного тепломасообміну металевих дротиків значно активізувалися у зв'язку з появою сучасних напрямків їх використання, а саме: каталіз на металевих дротиках, розробка мікросенсорів (температурних та газових), отримання оксидних покриттів методом «гарячої нитки» [3-5]. У цих процесах нагрів дротиків здійснюється в активному газовому середовищі, що ускладнює моделювання ТМО і потребує врахування хімічних реакцій і фазових перетворень на поверхні. З іншого боку, сучасні методи діагностики і комп'ютерних обчислень забезпечують якісно новий рівень досліджень високотемпературного ТМО.

Таким чином, високотемпературний тепломасообмін і кінетика окислення тугоплавких металів мають велике значення як в теоретичному плані, так і з прикладної точки зору. Широке використання вольфраму, молібдену та їх оксидів в новітніх технологіях вимагає знання якісних та кількісних характеристик їх високотемпературного окислення. Особливості високотемпературного окислення цих металів пов'язані з відносно низькими температурами плавлення оксидів та їх високою летючістю. Тому мета роботи полягала у вивченні особливостей високотемпературного окислення вольфрамових та молібденових дротиків у повітрі з урахуванням фазових перетворень на їх поверхні.

I. Експериментальна частина

В експериментах були використані дротики з вольфраму (ВА-1, діаметр 300 мкм, довжина 0.1 м) та молібдену (МЧ-1, діаметр 200 мкм, довжина 0.1 м). Для вивчення високотемпературного окислення металевих зразків було створено спеціальний стенд, який забезпечує наступні засоби діагностики: електротермографічний метод, метод пірометрії зображення (imaging pyrometry) та відеомікроскопія поверхні зразків, безпосередньо у процесі їх нагріву.

Було здійснено серію дослідів для вивчення нестаціонарного окислення вольфрамових дротиків електротермографічним методом, який базується на програмованому нагріві металевих зразків електричним струмом. Температура зразка, у послідовні моменти часу, розраховується за температурною залежністю його опору, який визначається за падінням напруги.

На експериментальній термограмі (рис.1)

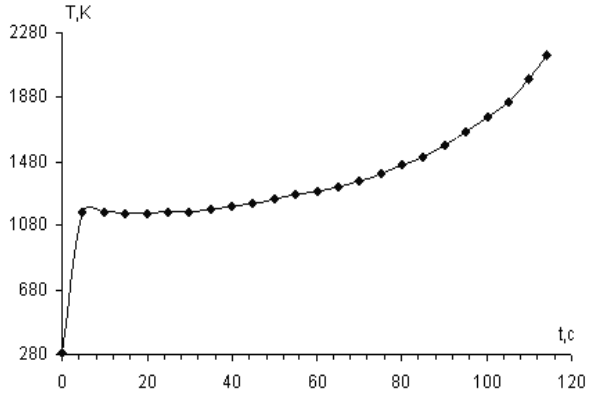


Рис. 1. Залежність T(t) для вольфрамового дротика: d=300 мкм, l=0,1 м.

представлено послідовні стадії високотемпературного тепломасообміну вольфрамового дротика у повітрі.

Ми бачимо, що можна виділити три послідовні стадії процесу нестаціонарного окислення. Перша стадія починається з моменту включення електричного струму: внаслідок резистивного нагріву температура дротику швидко зростає до певного квазістаціонарного значення, яке відповідає балансу джоулевого тепловиділення і тепловіддачі до оточуючого середовища і холодних контактів.

Друга, більш тривала, стадія високотемпературного тепломасообміну та окислення дротику, триває, поки його температура не досягне точки плавлення оксидів металу. На цій стадії температура провідника поступово підвищується і на його поверхні інтенсифікується хімічна реакція окислення вольфраму. Зростання швидкості окислення, у свою чергу, призводить до подальшого розжарювання дротика. З певного моменту починається процес сублімації оксидів. Згідно опублікованим даним, сублімація оксидів помітно відбувається при температурах 1200 − 1400 К. Внаслідок сублімації товщина оксидного шару трохи зменшується, його поруватість збільшується, і, таким чином, швидкість окислення додатково зростає. Друга стадія обмежена температурою плавлення оксидів.

Третя стадія характеризується процесами плавлення оксидів та їх інтенсивного випаровування з поверхні дротика. Оксидний шар помітно зменшується, водночас різко збільшується потік кисню до поверхні металу, реакція окислення прискорюється і температура металевого дротика швидко зростає. Внаслідок окислення діаметр неокисленої металевої серцевини дротика суттєво та нерівномірно зменшується. Там, де величина діаметру найменша, резистивне тепловиділення є максимальним. Самоприскорений процес локального розігріву веде до швидкого руйнування дротика, який перегорає в зоні максимальної температури поблизу його геометричного центру. Таким чином, можна зробити висновок, що руйнування дротика відбувається внаслідок плавлення та випаровування оксидного шару, зменшення діаметру неокисленої металевої серцевини, а також зміни структури металу.

Після закінчення експерименту, по-перше, вимірювали зовнішній діаметр дротика d_h, по-друге, зчищали оксидний шар та вимірювали діаметр неокисленного металевого залишку d_m, та наприкінці визначали товщину оксидного шару h. На рис.2 приведені часові залежності вказаних величин.

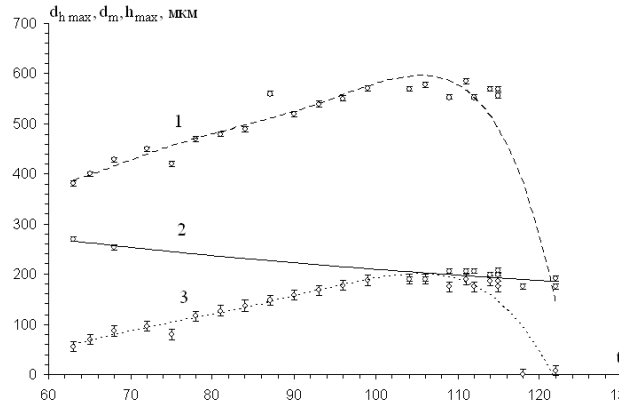


Рис. 2. Залежності диаметрів окисленного дротика d_h (1), металевого залишку d_m (2) і товщини оксидного шару h (3) від часу окислення.

Як бачимо, товщина оксидного шару досягає максимуму в певний момент і потім спадає. Зменшення товщини оксидного шару на заключній стадії обумовлене конкуренцією процесів гетерогенного окислення вольфраму та випаровування оксидів WO_x; швидкість випаровування оксиду з поверхні провідника помітно перевищує швидкість утворення конденсованого оксиду.

За допомогою отриманих експериментальних даних було уточнено кінетику окислення вольфраму і визначено енергії активації хімічної реакції. На рис. 3 а) приведена часова залежність квадрату зменшення маси металу з одиниці поверхні провідника $(m_m/S_{бок})^2$.

Як видно з рис.3 а), квадрат спаду маси металу лінійно залежить від часу, що свідчить про параболічний закон окислення. З отриманої залежності можна визначити константу швидкості окислення K_m як часову похідну маси на одиницю поверхні. На рис. 3 б) приведено графік залежності логарифму константи швидкості реакції від оберненої температури, знайденої по зміні маси металевого залишку (K_m). По тангенсу кута нахилу були визначені значення енергії активації: для температурного інтервалу 1700÷1900 К отримано

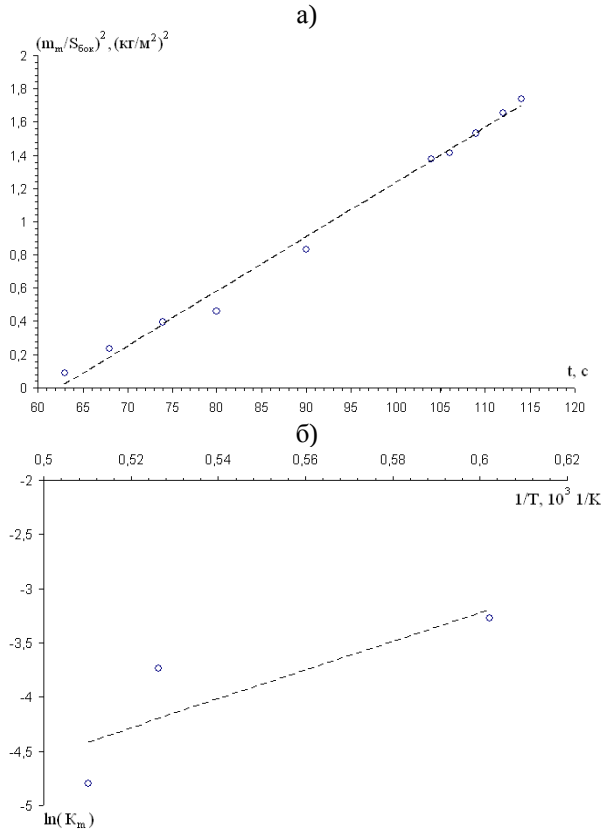


Рис. 3. Залежність квадрату зменшення маси металу від часу (а); константа швидкості реакції окислення в залежності від оберненої температури (б) для вольфраму.

E=28,2 ккал/моль, а для інтервалу температур 1970÷2170 К отримано значення *E*=43,8 ккал/моль. Відносна похибка визначення енергії активації складає 4%.

Аналогічні дослідження нестаціонарного високотемпературного тепломасообміну і кінетики окислення були проведені для дротиків з молібдену (рис.4).

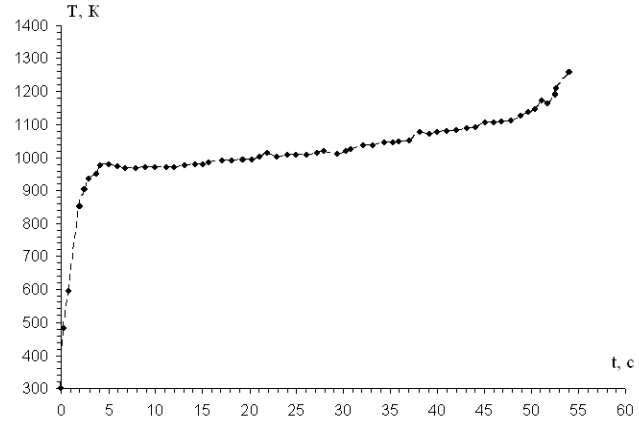


Рис. 4. Часова залежність температури молібденового дротику T(t): d=200 мкм, l=0,1 м.

Було встановлено, що на початковому етапі відбувається розжарювання дротику за рахунок резистивного нагріву, молекулярно-конвективний теплообмін з оточуючим газом, а також формування та плавління оксидного шару. Як відомо, молібден є стійким до окислення при низьких температурах $T \leq \sim$ 523 К, але при подальшому підвищенні температури на поверхні утворюється оксидна плівка, переважно з MoO_2, яка має захисні властивості. З часом діоксид молібдену доокислюється до MoO_3.

При досягненні дротиком температури плавлення ($T_{пл}$ = 1040 К) оксид MoO_3 переходить в рідкий стан. Таким чином, друга стадія окислення металу здійснюється за участю рідкої фази при її інтенсивному випаровуванні.

Фазові перетворення (плавлення та випарування оксидів) надають двоякий ефект: розплав на поверхні металу провокує реакцію окислення і, водночас, випар оксиду з підвищенням температури прискорюється. При $T \geq 1220$ К швидкість випару оксиду перевищує швидкості його утворення, що призводить до зменшення товщини оксидного шару. Стадія триває певний час, допоки температура досягне точки кипіння оксиду MoO_3 ($T_{кип}$=1430 К). На кінцевій стадії процесу реакція окислення металу різко прискорюється, що призводить до перегорання дротика при температурі плавлення молібдену. На рис.5 приведена залежність диаметру металевого залишку від часу окислення.

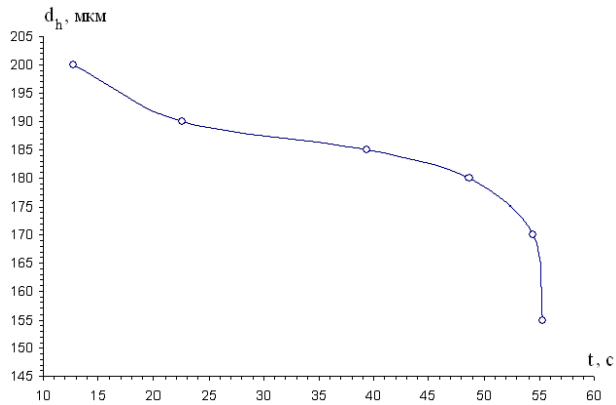
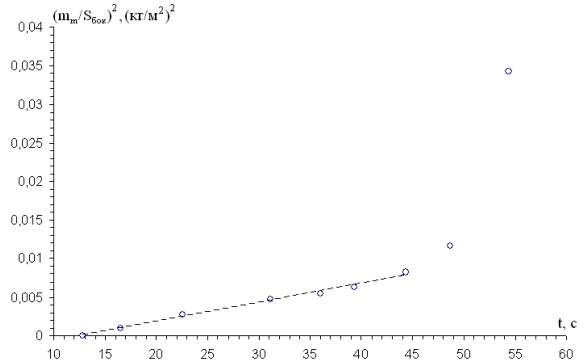


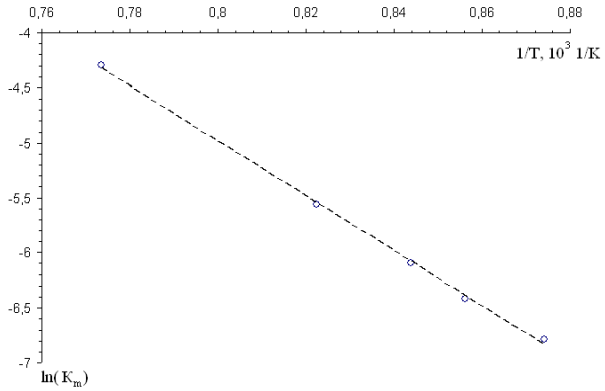
Рис. 5. Залежність диаметру неокисленого молібденового дротика від часу.

Як витікає з графіка залежності на рис. 5, після 50-ої секунди мінімальне значення діаметру дротика різко зменшується внаслідок інтенсивного випару оксиду з поверхні (можливо, і з самого) металу при температурі T>1100 К. Наприклад, діаметр дротика в центральній зоні в 1,2 раза менше його початкового значення.

З використанням отриманих даних було побудовано графік залежності квадрату спаду маси металу з одиниці поверхні дротика $(m_m/S_{бок})^2$ від часу окислення (рис.6). Залежність на рис. 6 а) є лінійною на протязі часу від 12,75 с до 31,5 с, що є ознакою параболічного закону окислення. Далі з 31,75 с до 48,71 с спостерігається паралінійний закон окислення. Після 50 с починається різке зменшення маси молібдену внаслідок посиленого випару триоксиду молібдену та, можливо, сублімації металу. Дана залежність дозволила визначити енергію



а)



б)

Рис. 6. Залежність квадрату зменшення маси металу від часу (а) і логарифм константи швидкості реакції від оберненої температури (б) для молібдену.

активації в діапазоні температур 1120÷1300 К. Отримане значення E=49,5 ккал/моль (рис.6 б)). Абсолютна похибка визначення енергії активації в умовах експерименту дорівнює ±2 ккал/моль.

Були вивчені стаціонарні режими високотемпературного тепломасообміну вольфрамових дротиків. Для цього нагрів дротиків здійснювався постійним електричним струмом, величина якого була нижчою від критичного значення.

Критичне значення сили струму залежить від розмірів дротику і визначається експериментальним шляхом. Коли при певному значенні сили струму за невеликий проміжок часу встановлюється практично постійна температура дротику, має місце стаціонарний режим тепломасообміну. Якщо температура дротику постійно зростає, режим тепломасообміну є нестаціонарним і він швидко закінчується перегоранням дротика. Мінімальне значение величини сили струму, при якому відбувається перехід до нестаціонарного режиму окислення називається критичним значенням струму I_{cr}, що характеризує запалення. Якщо величина сили струму перевищує критичне значення, здійснюється швидкий перехід до високотемпературного стану. На рис.7 а) приведені експериментальні залежності середньої стаціонарної температури вольфрамового дротика від сили струму $T(I)$, отримані електротермографічним методом.

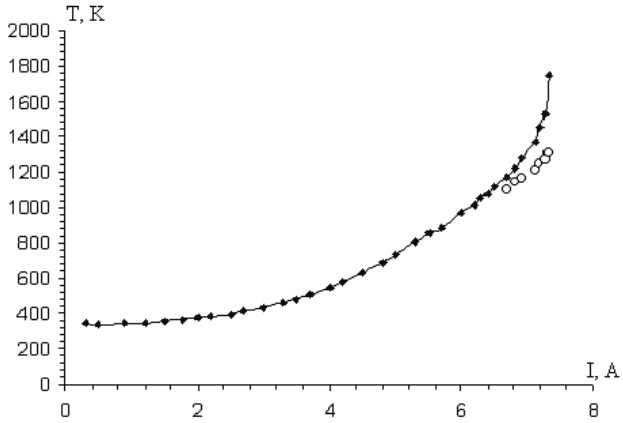


Рис. 7. Залежність T(I) для вольфрамового дротика d=300 мкм, l=0,1 м. о – яскравісна температура.

На рис.8 приведені розподіли температури вздовж вольфрамового дротика в різних стаціонарних станах, що були визначені за допомогою комп'ютерної обробки цифрових зображень (метод відносної яскравісної пірометрії).

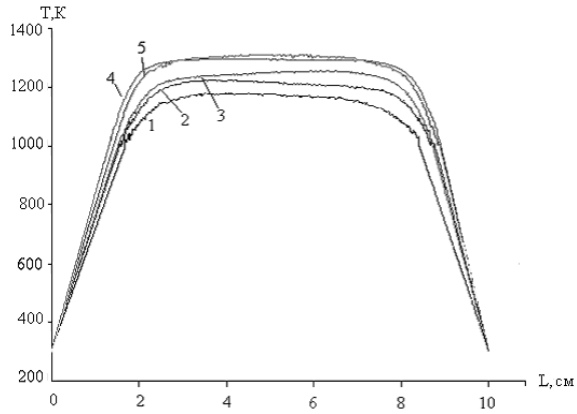


Рис. 8. Розподіл яскравісної температури вздовж вольфрамового дротику: d = 300 мкм, l = 0,1 м, T_g = 293 К. 1 – I = 6,69 А; 2 – I = 6,8 А; 3 – I = 7,13 А; 4 – I = 7,18 А; 5 – I = 7,3 А.

Аналіз розподілів температури вздовж дротика свідчить, що більша частина дротика (приблизно 60 відсотків) має однорідну температуру (рис.8).

Поблизу кінців температура дротика різко спадає внаслідок тепловіддачі до холодних контактів. Присутність невеличких екстремумів дає інформацію про певні дефекти на поверхні тріщин або виступів. Таким чином, метод пірометрії зображення дозволяє не тільки визначити температурне поле, але також оцінити стан його поверхні.

II. Фізико-математичне моделювання

Було отримано вираз для теплового потоку крізь кінці дротика до холодних контактів з урахуванням молекулярно-конвективного теплообміну та внутрішніх джерел тепла, який має наступний вигляд:

$$q_{La} = \frac{a \cdot S_{бок} \cdot \left(\overline{T} - T_g\right)}{S_s \cdot q},$$

де $q = \left(1 - \frac{\sqrt{B}L \cdot sh\sqrt{B}L}{2 \cdot \left(ch\sqrt{B}L - 1\right)}\right)$, $S_s = \frac{pd^2}{4}$, $S_{бок} = pdL$.

Отриманий вираз було застосовано для фізико-математичного моделювання стаціонарного високотемпературного тепломасообміну з урахуванням молекулярно-конвективного теплообміну, тепловтрат випромінюванням, реакції окислення металу. Стаціонарне рівняння тепломасообміну запишемо у такому вигляді:

$$q_a - q_e - q_{La} + q_{ch} + q_{\mathrm{Dj}} = 0.$$

або

$$aP\left(\overline{T} - T_g\right) - esP\left(\overline{T}^4 - T_g\right) - \frac{aP}{q}\frac{S_{бок}}{S_s}\left(\overline{T} - T_g\right) + Q\frac{D}{h}n_{O_2,Sf}\, r_g + I^2 r\frac{L}{S_s^2} = 0.$$

де $P = pd$, $a = \frac{l_g \cdot Nu}{d}$, $B = \frac{aP}{l_m S_s}$, $D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{R\overline{T}}\right)$, $n_{O_2,Sf} = n_{O_2,\infty}\left(1 + \frac{D}{hb}\right)^{-1}$, $b = \frac{D_{O_2} \cdot Nu}{d}$.

Перетворимо дане рівняння таким чином, щоб в лівій частині було значення електричного струму. В результаті ми отримуємо наступний вираз:

$$I^2 = \frac{p^2 d^3}{4r_0\left(1 + g\left(\overline{T} - T_0\right)\right)}\left[\left(1 + \frac{1}{q}\right)a\left(\overline{T} - T_g\right) + es\left(\overline{T}^4 - T_g^4\right) - Q\frac{D}{h}n_{O_2,Sf}\, r_g\right].$$

Даний вираз визначає низько- і високотемпературні режими тепломасообміну и окислення металевих дротиків із заданою початковою товщиною оксидного шару *h*. На рис. 9 приведено графік залежності стаціонарної температури дротику, отриманої з урахуванням природньої конвекції .

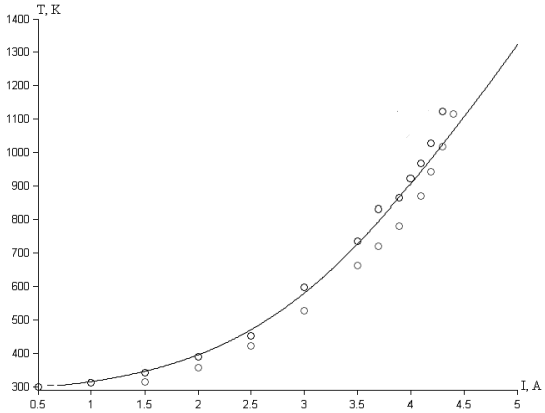


Рис. 9. Залежність стаціонарної температури вольфрамового дротика від струму нагріву: d = 210 мкм, L = 10 см, T_g = 294 К. ○ – експериментальні точки.

З рис. 9 витікає, що врахування природньої конвекції та теплового потоку до холодних контактів забезпечує добре узгодження результатів моделювання з експериментальними даними.

Висновки

Експериментально доведено, що при нестаціонарному режимі окислення вольфрамових и молібденових дротиків швидкість реакції відповідає параболічному закону. Отримані значення енергії активації для визначених температурних інтервалів. Побудована модель тепломасообміну з урахуванням хімічного реагування, природньої конвекції та внутрішніх джерел тепловиділення, отримано вираз для теплового потоку крізь кінці дротика до холодних контактів. Результати розрахунків добре узгоджуються з даними експериментів.

Орловська С.Г. – к. ф.-м. н., доцент, зав. науково-дослідної лабораторії.
Шкоропадо М.С. – м.н.с. науково-дослідної лабораторії.
Каримова Ф.Ф. – н.с. науково-дослідної лабораторії

[1] W.E. Forsythe and E. M. Watson. JOSA 24, 114 (1934).
[2] William Elmer Forsythe and A.G. Worthing. Astrophysical Journal 61, 146 (1925).
[3] Moshe Sheintuch. J. Phys. Chem. 94(15), 5889 (1990).
[4] Qi Wang. Meas. Sci. Technol. 16, 162 (2005).
[5] S.G. Orlovskaya, M.S. Shkoropado, F.F. Karimova. Ukr. fiz. zhurn. 56(12), 1312 (2011).

S.G. Orlovska, M.S. Shkoropado, F.F. Karimova

Investigation of Tungsten and Molybdenum Filaments Oxidation in Air

Odessa National I.I. Mechnikov's University
Odessa, Ukraine, Dvoryanskaya str. 2, 65082, (048) 723-62-27, svetor@rambler.ru

Investigation results are presented of high temperature oxidation of tungsten and molybdenum filaments, heated electrically in air at normal pressure. Temperatures histories of the samples are defined experimentally for non-stationary processes. Activation energies of oxidation reactions are defined for different temperature ranges. Stationary modes of high temperature heat and mass transfer are modeled. A heat loss to cold contacts is expressed analytically with account of molecular and convective heat transfer and resistive heating. The computer simulations results are in good agreement with the experimental data.

Keywords: high temperature heat and mass transfer, tungsten, molybdenum, енергія активації, окислення