

С.Г. Орловська, М.С. Шкоропадо, Ю.А. Шевченко, А.О. Односталко
**Дослідження високотемпературного тепломасообміну та
окислення зразків тугоплавких металів в повітрі**

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

Вивчено стаціонарні режими високотемпературного тепломасообміну та окислення дротиків тугоплавких металів (вольфраму і молібдену), що нагріваються електричним струмом в повітрі. Досліджено кінетику зростання оксидного шару на поверхні зразків та встановлено закон окислення цих металів при визначених температурах. За використанням експериментальних даних отримано значення енергії активації реакції окислення вольфраму і молібдену в повітрі.

Ключові слова: тепломасообмін, кінетика окислення, метали, оксиди металів, енергія активації.

Стаття поступила до редакції 23.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Широке застосування тугоплавких металів вольфраму і молібдену та їх оксидів в різних галузях промисловості і техніці викликає необхідність ґрунтовних досліджень їх поведінки при високих температурах в агресивних середовищах. Вольфрам і молібден при нагріванні активно окислюються в повітрі. Встановлено, що при певних температурах [1,2] на поверхні первинної оксидної плівки вольфраму утворюються ниткоподібні та гіллясті кристали оксиду, а на поверхні молібдену оксидні структури формуються у вигляді пластин, які згодом розростаються і з'єднуються між собою [2].

В літературі недостатньо повно висвітлено питання про послідовність фізико-хімічних процесів при високотемпературному окисленні вказаних металів, впливу фазових переходів на кінетику окислення та утворення оксидних структур на поверхні зразків. Метою роботи є вивчення закономірностей формування оксидних шарів на поверхні вольфраму і молібдену в стаціонарних високотемпературних станах та дослідження кінетики окислення цих металів в повітрі.

I. Експериментальні дослідження високотемпературного тепломасообміну та окислення

Вивчення високотемпературного тепломасообміну і кінетики окислення металів

проводилося на експериментальному стенді, де було реалізовано декілька методів дослідження: електротермографічний метод, який давав змогу визначити усереднену температуру зразка [3,4]; яскравісної пірометрії та оптико-цифровий методи, за допомогою яких було визначено температуру в фіксованій точці зразка та розподіл температури на його поверхні [5]. Для дослідів використовувалися вольфрамові і молібденові провідники завдовжки $l = 100$ мм з початковим діаметром $d_b = 200-210$ мкм, які нагрівалися електричним струмом в повітрі при атмосферному тиску. В результаті експериментальних досліджень вивчені стаціонарні режими тепломасообміну і окислення металевих дротиків при різних значеннях струму нагрівання.

На рис. 1 представлена залежність стаціонарної

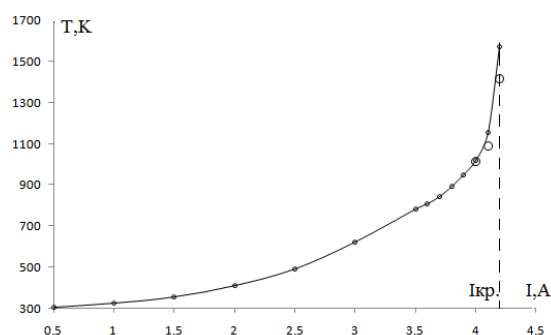


Рис. 1. Залежність стаціонарної температури вольфрамового дротика від сили струму. —●—●— електротермографічний метод, ооо — метод яскравісної пірометрії.

температури вольфрамового дротика від сили

струму, що його нагріває. Крива, що з'єднує точки, є вимірами за допомогою електротермографічного методу. На стадії світіння температура дротика визначалась також за допомогою пірометра яскравості (незабарвлені кружки). Слід відмітити добре узгодження температур, отриманих різними методами.

Аналіз отриманих результатів показує, що до температури 700 К стаціонарні стани провідника визначалися рівністю, з одного боку, теплового потоку за законом Джоуля-Ленца, що нагріває провідник, і, з іншого боку, конвективного теплового потоку від його поверхні до газу та теплового потоку теплопровідністю до кінців провідника, які замикались на клемі. При температурах вищих вказаного значення на поверхні провідника починає протікати процес окислення з виділенням тепла і утворенням оксидного шару. При температурах більших за 1000 К виникає світіння дротика, внаслідок чого зростають тепловтрати на випромінювання. Виділення тепла за рахунок хімічної реакції окислення призводить до зростання температури зразка та збільшення на його поверхні товщини оксидного шару. Різке зростання температури при незначному збільшенні сили струму визначає критичний перехід до нестационарного високошвидкісного режиму окислення при $I = I_{кр}$ (рис. 1), внаслідок чого температура дротика сягає високих значень (близьких до температури плавлення металу), що призводить до його руйнування.

Слід зазначити, що за температур, близьких до критичних умов на поверхні вольфрамового дротика інтенсивно протікають фазові переходи: плавлення оксидного шару та його випаровування. Ці процеси також сприяють збільшенню швидкості окислення, внаслідок покращення умов доступу кисню до поверхні металу. Тому, при струмах, близьких до критичного значення, тепломасообмін і окислення зразка протікають в квазістаціонарному режимі, внаслідок постійного зростання температури. Це проілюстровано на рис. 2, де надаються часові залежності температури вольфрамового дротика в

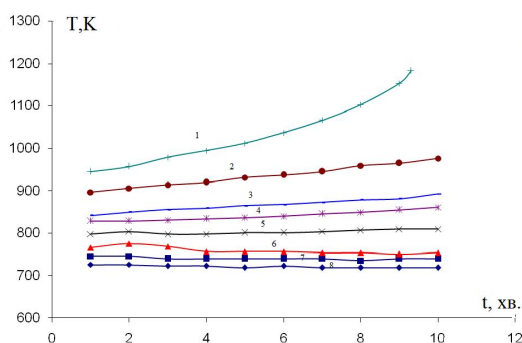


Рис. 2. Температурні режими окислення вольфрамового дротика. 1 – $I = 4$ А, 2 – $I = 3.9$ А, 3 – $I = 3.85$ А, 4 – $I = 3.8$ А, 5 – $I = 3.7$ А, 6 – $I = 3.6$ А, 7 – $I = 3.5$ А, 8 – $I = 3.4$ А.

різних високотемпературних станах. До значення

сили струму 3.9 А реалізуються стаціонарні стани. При нагріванні провідника струмом 4 А спостерігається збільшення температури провідника з плином часу, що обумовлено розігріванням за рахунок тепла реакції окислення, яка протікає на його поверхні. Однак на початковій стадії можна говорити про квазістаціонарний режим тепломасообміну.

Вимірювання температурних полів по довжині провідника за методикою, розробленою авторами в [5], привело до висновку, що навіть поблизу критичних значень сили струму більша частина провідника характеризується стаціонарною температурою.

У роботі проведено досліди, спрямовані на вивчення кінетики окислення вольфраму в повітрі і особливостей росту оксидного шару на його поверхні в різних стаціонарних за температурою станах. Для цього використовувалися дротики однакових геометричних розмірів, які нагрівалися фіксованим струмом протягом різного часу. Після закінчення кожного досліду проводилося визначення товщини оксидного шару, утвореного на поверхні провідника. Для цього визначався зовнішній діаметр окисленого провідника d_h по його довжині. Потім механічним шляхом віддалявся оксидний шар і визначався діаметр не окисленого металевих залишку d_m . Товщина оксидного покриття у фіксованій точці по довжині провідника знаходилася, як $h = (d_h - d_m)/2$.

На рис. 3 представлено зображення перерізу

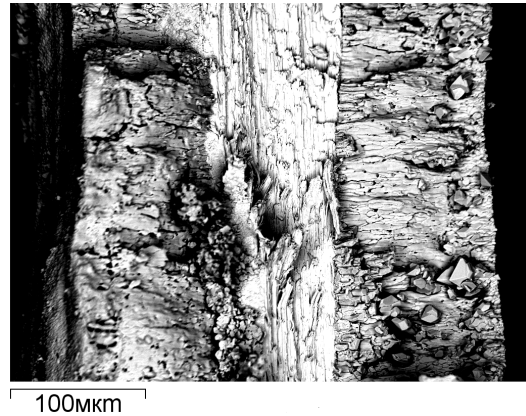


Рис. 3. Електронне зображення перерізу окисленого вольфрамового дроту.

окисленого вольфрамового дротика, зробленого за допомогою електронного мікроскопу. По центру знаходиться не окислений залишок, в якому зерна вольфраму розміщені перпендикулярно напрямку зростання кристалів оксиду. Видно, що товщина оксидного шару сягає діаметру не окисленого стрижня, а в окремих місцях перевищує його майже в 2 рази.

На рис. 4. представлені результати щодо впливу часу окислення на розподіл оксидного шару по довжині провідника за його стаціонарної температури 760 К. Видно, що для даної температури на поверхні вольфрамового провідника утворюються не дуже товсті оксидні покриття. Із збільшенням часу

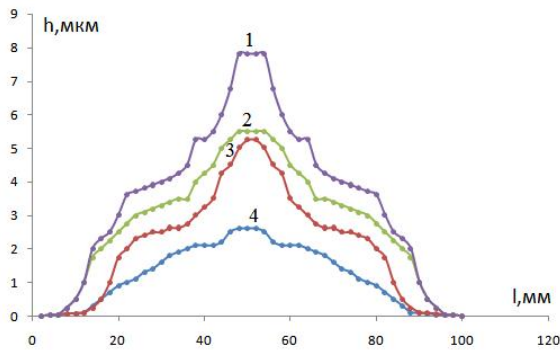


Рис. 4. Розподіл товщини оксиду повздовж вольфрамового дротика ($d_b = 210$ мкм, $l = 100$ мм) при температурі 760К (силі струму $I = 3.5$ А) і різних часах окислення: 1 – $t = 20$ хв., 2 – $t = 15$ хв., 3 – $t = 10$ хв., 4 – $t = 5$ хв.

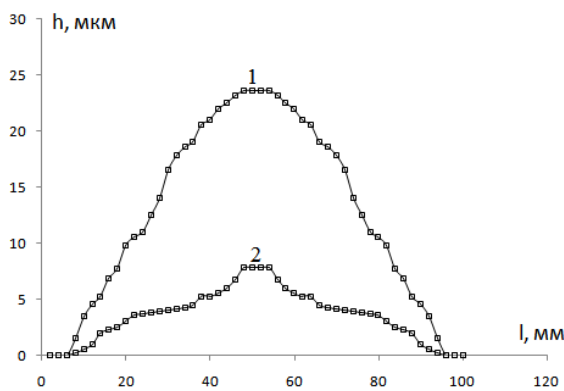


Рис. 5 Розподіл товщини оксиду повздовж молибденового (1) і вольфрамового (2) дроту. $T=760$ К, $t = 20$ хв.

окислення товщина оксидного шару зростає. При цьому оксидний шар по довжині провідника зростає нерівномірно: на деякій ділянці по центру зразка товщина оксидного шару максимальна. Це пояснюється збільшенням теплового потоку на кінцях дротика.

На поверхні молибдену за тих же умов експерименту утворюється оксидний шар більшої товщини (рис. 5). Фазові переходи в оксидному шарі впливають на інтенсивність окислення молибдену. Оксидний шар, що складається в основному триоксиду молибдену, плавиться при температурах 1050-1070 К [6]. При наявності рідкої фази швидкість окислення зростає. Водночас збільшується і швидкість випаровування оксиду. Процеси окислення і високотемпературного тепломасообміну протікають зі зростаючою швидкістю, внаслідок чого температура дротика зростає і він руйнується за температури, близької до температури плавлення молибдену. Критичне значення сили струму, при якому відбувається перехід до нестационарного режиму окислення, для молибдену на 0.4 А менше, ніж для вольфраму.

Використовуючи отримані значення товщини оксидного шару по довжині провідника, нами були вивчені залежності усередненої товщини оксидного шару на вибраній ділянці провідника $\langle h \rangle$ і квадрата

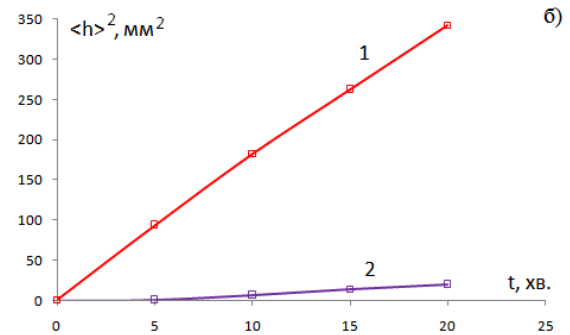
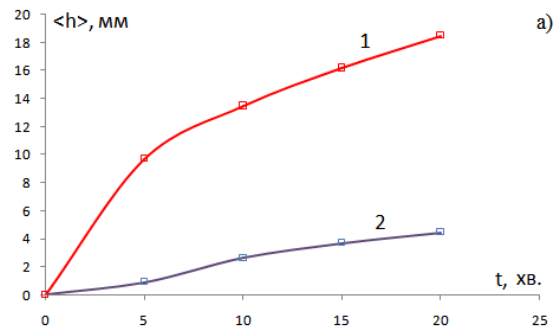


Рис. 6. Кінетика окислення вольфрамового дротика при різних температурах. а) $\langle h \rangle(t)$, б) $\langle h^2 \rangle(t)$. 1 – $T = 806$ К, 2 – $T = 760$ К.

цієї величини $\langle h^2 \rangle$ від часу в різних стаціонарних станах. Представлені на рис. 6 залежності $\langle h \rangle(t)$ і $\langle h^2 \rangle(t)$ для температур вольфрамового дротика 760 К ($I = 3.5$ А) і 806 К ($I = 3.7$ А) вказують на параболічний закон окислення.

В результаті обробки експериментальних даних для товщини оксидних покриттів, утворених на поверхні вольфраму, і температур, при яких відбувається процес окислення, було визначено константу швидкості окислення і енергію активації взаємодії вольфраму з киснем повітря. У температурному інтервалі $T = 740$ К÷850К було отримано значення енергії активації $E = 39,08$ ккал/моль.

В результаті дослідження квазістаціонарних режимів окислення молибдену в температурному інтервалі, близькому до температури плавлення оксиду, отримано значення енергії активації $E = 47,6$ ккал/моль.

Висновки

В результаті дослідження стаціонарних високотемпературних режимів тепломасообміну дротиків тугоплавких металів, які нагрівалися електричним струмом в повітрі, доведено, що помітне окислення вольфраму починається при температурах вище 700 К. Встановлено, що в інтервалі температур 700 К ÷ 900 К, вольфрам окислюється за параболічним законом. Знайдено значення енергії активації взаємодії вольфраму з киснем повітря. Досліджено кінетику зростання оксидного шару на поверхні молибденових зразків. Отримано, що фазові перетворення (плавлення та

випаровування оксиду молібдену) значно впливають на швидкість його окислення. Доведено, що перехід від стаціонарного режиму окислення до нестаціонарного для молібденового дротика відбувається при меншому значенні сили струму, ніж для вольфрамового. Знайдено значення енергії активації окислення молібдену для температур, близьких до температури плавлення оксиду.

Орловська С.Г. – к.ф.-м.н., доцент, зав. науково-дослідної лабораторії;
Шкоропато М.С. – к.ф.-м.н., науковий співробітник науково-дослідної лабораторії;
Шевченко Ю.А. – аспірантка;
Односталко А.О. – студентка.

- [1] С.Г. Орловська, М.С. Шкоропато, Ф.Ф. Карімова, Фізика і хімія твердого тіла, 14(3), 527 (2013).
- [2] С.Г. Орловська, М.С. Шкоропато, Ф.Ф. Карімова, Фізика і хімія твердого тіла, 13(3), 733 (2012).
- [3] В.В. Барелко, В.Г. Абрамов, А.Г. Мержанов, Журнал физической химии, XLIII (11), 2828 (1969).
- [4] В.В. Калинин, С.Г. Орловская, Т.В. Грызунова, Теплофизика высоких температур, 41(3), 465 (2003).
- [5] С.Г. Орловская, Ф.Ф. Каримова, М.С. Шкоропато, Инженерно - физический журнал, 84(2), 368 (2011).
- [6] П.А. Кофстад, Высокотемпературное окисление металлов (Мир, Москва, 1969).

S.G. Orlovskaya, M.S. Shkoropado, U.A. Shevchenko, A.O. Odnostalko

Research of High-Temperature Heat and Mass Transfer and Oxidation of Samples of Refractory Metals in the Air

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

The stationary modes of high temperature heat and mass transfer and the oxidation of conductors of refractory metals (tungsten and molybdenum) in the air are studied. The kinetics of oxides growth on the surface of these metals is investigated; the law of oxidation at different temperatures is established. The activation energy values for the reaction of tungsten and molybdenum oxidation in the air are defined.

Keywords: heat and mass transfer, kinetics of oxidation, metals, metal oxides, activation energy.