

**Т. П. Садлий, Л. Г. Милова, Т. А. Баранова,
Ю. И. Жуков, С. В. Курятников**

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова

Кинетика тепловых и диффузионных процессов при растворении газов H_2 , N_2 в дисперсном титане

В работе приведены результаты экспериментальных исследований по кинетике растворения водорода, азота и кислорода в дисперсном титане. Предложена методика определения коэффициентов диффузии этих газов в титане по кинетическим кривым растворения.

Все металлы в той или иной степени растворяют газы и регулируемым внедрением газов можно изменять физические, химические и механические свойства металлов, которые могут эксплуатироваться в экстремальных условиях — при очень высоких, либо очень низких значениях температур, давлений, напряжений, радиационных и газовых потоков. Многие из соединений металлов с неметаллами (газами) — нитриды, гидриды, оксиды обладают высокой огнеупорностью, способностью переходить к сверхпроводимости при относительно высоких температурах, высокой химической устойчивостью в различных агрессивных средах. Актуальность исследований кинетики диффузионных процессов растворения газов в титане обусловлена применением титана, как конструкционного материала, обеспечением пожарозрывобезопасности при производствах порошковой металлургии, в связи с высокой растворимостью газов в титане.

В соответствии с этим решались конкретные вопросы:

- исследование кинетики растворения газов в дисперсном титане при различных температурах;
- определение коэффициента диффузии газов (H_2 , N_2 , O_2) в титане;
- изучение влияния диффузионных потоков газов на динамику тепловых процессов в титане при различных температурах.

Взаимодействие титана с газом может протекать в различных газовых средах при различных 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, параметров воспламенения частиц металла.

Растворение газов в титане происходит в следующей последовательности:

- первая стадия, предшествующая диффузии газа — хемосорбция газа поверхностью титана, сопровождаемая диссоциацией молекул газа на атомы;

– вторая стадия — диффузия газа через титан, предшествующая растворению газа в титане.

– третьей стадией является растворение газа в металле. Часть атомов газа, диффундирующих через металл, задерживается в его кристаллической решетке.

В кристаллической решетке металла (титана) отсутствуют такие дефекты, как вакансии ионов газа, поэтому диффузия газа в титан не может идти по вакансионному механизму, а только по механизму внедрения между атомами кристаллической решетки. 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. Межатомные расстояния у титана 2,84 — 2,95 Å, а диаметры атомов водорода, азота, кислорода 0,78; 0,75; 1,86 Å соответственно. Следовательно, водород, азот и кислород способны диффундировать в титан.

Титан относится к группе металлов, образующих с атомами растворенного газа экзотермические металлоподобные химические соединения, в которых газ находится в виде положительного иона. Растворимость газа в таких металлах во много раз выше и снижается с повышением температуры.

В связи с тем, что предельные растворимости газов — водорода, азота и кислорода в титане велики, то скорость процесса растворения газов в титане ограничивается более медленными процессами — диффузией или диссоциацией молекул газа на поверхности частицы металла. Повышение температуры окружающей среды увеличивает скорость растворения газа в титане.

Для оценки режима растворения и определения коэффициента диффузии газа в титане служит критерий Фурье

$$Fo = \frac{D \cdot t}{\ell^2},$$

где D — коэффициент диффузии газа в металле, ℓ — толщина насыпного слоя металлических частиц, t — характерное время процесса, определяемое как промежуток времени, прошедший с момента начала растворения до момента предельного насыщения [1]. Предполагается, что засыпка титана настолько плотная, что промежутки между частицами отсутствуют. Таким образом, диффузия газа через насыпной слой предполагается такой же, как и через окисную пленку металла. В том случае, если $Fo \leq 0,3$ (случай малых времен, измеряемых минутами), для определения коэффициента диффузии можно ограничиться первым членом частного решения уравнения Фика и коэффициент диффузии определяется из соотношения

$$\frac{m - m_0}{m_{cp} - m_0} = \sqrt{Fo} = \frac{\sqrt{D}}{\ell} \sqrt{t},$$

где m_* — масса газа в реакционной кювете в момент времени t^* , m_0 — начальная масса газа, m_{cp} — определяется по формуле

$$m_{cp} = \frac{p_{газ} \cdot V \cdot M_{газ}}{RT},$$

$p_{газ}$ — парциальное давление газа, V — объем реакционной кюветы, $M_{газ}$ — молярная масса газа.

Для нахождения коэффициента диффузии строим график зависимости изменения массы образца от времени ($\sqrt{t}$), t — время растворения газа в титане.

По графику $\ln(1 - \frac{m}{m_n}) = f(t)$ находим

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta m}{\sqrt{t}} = \frac{2\sqrt{D}}{\sqrt{\pi l}}$$

и определяем

$$D = \frac{\pi \Delta m^2 l^2}{4t}, [\text{м}^2/\text{с}]$$

Для примера приведем график зависимости $\ln(1 - \frac{m}{m_n}) = f(\tau)$ для расчета коэффициента диффузии азота в титане (рис.1).

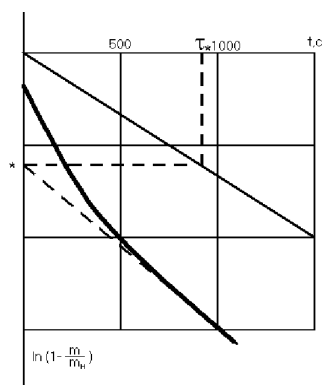


Рис. 1. Зависимость изменения массы образца титана при растворении в нем азота от времени

Параллельным переносом относим кривую в начало координат, для любого момента времени τ^* находим $\ln^*(1 - \frac{m}{m_n})$ и подставляем в формулу

$$D = \frac{\ln^*(1 - \frac{m}{m_n}) R^2}{-\pi^2 \tau^*},$$

здесь $2R = \sqrt{\frac{\sum n_i r_i^2}{\sum n_i}}$ — среднеповерхностный радиус частицы.

По данной методике определены коэффициенты диффузии при растворении водорода, азота и кислорода в дисперсном титане в интервале температур 600 — 1000К.

В интервале 800 — 1000К взаимодействие титана с азотом подчиняется линейному закону

$$D_{813} = 29,56 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 / \text{с} \quad D_{843} = 51,7 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 / \text{с}$$

С увеличением температуры скорость растворения увеличивается и протекает по параболическому закону

$$D_{883}^{N_2} = 18,5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Коэффициент диффузии растворения водорода в титане

$$D_{523}^{H_2} = 4,84 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2 / \text{с} \quad D_{577}^{H_2} = 7,41 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2 / \text{с}$$

$$D_{623}^{H_2} = 2,24 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Коэффициент диффузии водорода в титане экспоненциально зависит от температуры растворения.

Коэффициент диффузии при растворении кислорода в титане [3]

$$D = 2 \cdot 10^{-3} \exp(-60000/RT) \frac{\text{см}^2}{\text{с}}$$

Из зависимостей $\ln D = f(\frac{1}{T})$, полученных из экспериментальных данных, можно определять энергию активации растворения газов в титане, необходимую для расчетов кинетических параметров предпламенных процессов и процесса горения частиц титана и учета влияния на эти процессы растворенных в титане газов.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры описывается закономерностью вида

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где E — энергия активации растворения газа в титане; T — температура, D_0 — предэкспонента.

Газы, проникая на всю толщину частицы металла, образуют с металлом твердый раствор внедрения, занимая при этом вакансии в междоузлиях кристаллической решетки металла. При нагреве частиц титана до температуры воспламенения наблюдается явление противодиффузии газа из частицы, который должен проходить с поглощением тепла и препятствует доступу окислителя к частице Ti , забирает часть тепла, выделяемого в результате химической реакции окисления, что повышает температуру воспламенения частицы металла. В таблицах 1, 2 приведены экспериментальные данные по температурам воспламенения в зависимости от процентного содержания растворенных газов (H_2 , N_2) в титане.

Таблица 1

Т, К	N_2 , %
	0
853	1,08
1013	2,09
1046	2,96
1061	

Таблица 2

Т, К	H_2 , %
	0
853	0,1
873	0,15
893	0,2

Растворенные в титане газы увеличивают также время предпламенного разогрева частицы металла.

Литература

1. Фелькль К., Алефельд Г. Водород в металлах. М.: Мир, 1980, 475с.
2. Кипарисов С.С., Левинский Ю.В. Азотирование тугоплавких металлов. М.: Металлургия, 1974, 320с.
3. Alefeld G., Fourkle K. Gases mixed in the metals. // *J. of physic*, i. 22, 1980, P.495.

Т. П. Садлій, Л. Г. Мілова, Т. О. Баранова, С. В. Курятников

**Кінетика теплових та дифузійних процесів при розчиненні газів
(H₂, O₂, N₂) в дисперсному титані**

АНОТАЦІЯ

В роботі наведено результати експериментальних досліджень з кінетики розчинення водню, азоту та кисню в дисперсному титані. Запропоновано методику визначення коефіцієнтів дифузії та енергій активації цих газів в титані з кінетичних кривих розчинення.

Sadliy T. P., Milowa L. G., Baranova T. A., Kurjatnikov S. V.

**Kinetics and diffusion process mechanism of metals interactions with the
dilluted gases (H₂, O₂, N₂) at the ignition of Ti particles.**

SUMMARY

In the paper the results of the experimental investigations of H₂, O₂, and N₂ — gases dissolving kinetics in the dispersed Ti are considered. There is a technique of measurements of the diffusion coefficients and activation energies of the diffusion processes from the dissolving curves of the gases in Ti.