

Орловская С.Г., Каримова Ф.Ф., Шкорopaдо М.С., Протас С.К.

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова

Исследование высокотемпературного теплообмена и окисления проводников из тугоплавких металлов, нагреваемых электрическим током в различных газовых средах

Рассмотрен высокотемпературный теплообмен и окисление молибденовых и вольфрамовых проводников, нагреваемых электрическим током в воздухе, разреженном воздухе и в водяном паре. Установлены особенности формирования оксидного слоя на поверхности проводников при различных стационарных температурах.

Сфера использования вольфрама, молибдена и их соединений постоянно расширяется. Особый интерес представляют оксиды указанных металлов (MoO_3 , WO_3), которые являются хорошими катализаторами, а также проявляют уникальные свойства электрохромизма и газохромизма, что делает их перспективными материалами для солнечной энергетики, микроэлектроники, газовых сенсоров.

В работе приведены результаты экспериментального исследования высокотемпературного теплообмена при окислении вольфрамовых и молибденовых проводников в воздухе (при нормальном и пониженном давлении) и в водяном паре. Диагностика высокотемпературных состояний осуществлялась с помощью электротермографического метода [1] и разработанного нами метода относительной яркостной пирометрии [2,3].

Были определены температуры вольфрамовых и молибденовых проводников в стационарных состояниях при различных значениях силы тока. Определены диапазоны значений силы тока, при которых реализуются стационарные тепловые режимы, то есть температура проводника в процессе окисления практически не меняется. Также найдены критические значения силы тока $I_{\text{кр}}$ (рис. 1), при которых происходит переход к нестационарному высокотемпературному режиму окисления. Температуры проводника, определенные по вольтамперным характеристикам и яркостным пирометром, хорошо согласуются. Методом относительной яркостной пирометрии для фиксированных значений силы тока были получены распределения температуры по длине проводника. На рис. 2 приведены зависимости $T(x)$ для молибденового проводника следующих размеров: $d = 300$ мкм, $L = 0.1$ м, температура воздуха $T_g = 293$ К.

Анализ распределения температуры по длине проводника показал, что даже для значений силы тока, близким к критическим, основная часть проводника характеризуется квазиоднородной температурой. Однако вблизи концов проводника температура резко падает вследствие теплоотдачи к токоподводящим контактам. Небольшие флуктуации температуры свидетельствуют о наличии механических дефектов.

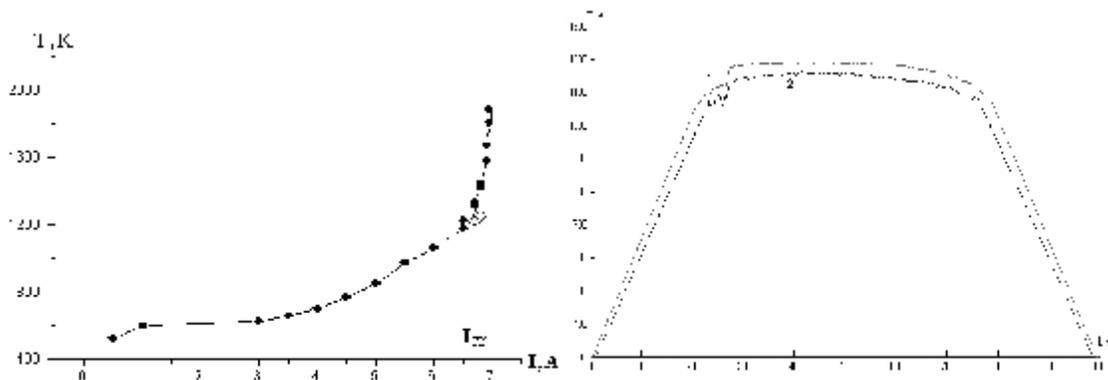


Рис.1. Зависимость стационарной температуры молибденового проводника от силы электрического тока в воздухе при атмосферном давлении и $d = 300$ мкм, $L = 0.1$ м, $T_g = 293$ К, $I_{cr} = 7$ А

●—●—●— электротермографический метод, ○ — яркостная пирометрия.

Рис.2 Распределение температуры $T(x)$ по длине молибденового проводника $d = 300$ мкм, $L = 0.1$ м, $T_g = 293$ К: 1) $I = 6.8$ А; 2) $I = 6.7$ А.

В результате микроскопирования поверхности металлических проводников по мере окисления была установлена следующая последовательность формирования оксидного слоя в различных стационарных состояниях.

В начальный момент времени поверхность проводника покрыта тонкой пленкой оксида. В процессе нагрева на поверхности образуется сплошной оксидный слой без выраженных особенностей. При некотором значении силы тока на поверхности проводника наблюдается появление и рост отдельных игольчатых кристаллов оксида. При более высоких температурах проводника их количество увеличивается, они разрастаются и принимают форму листовидных и кустовидных поликристаллов (рис. 3). В работе [4] описано образование подоб-

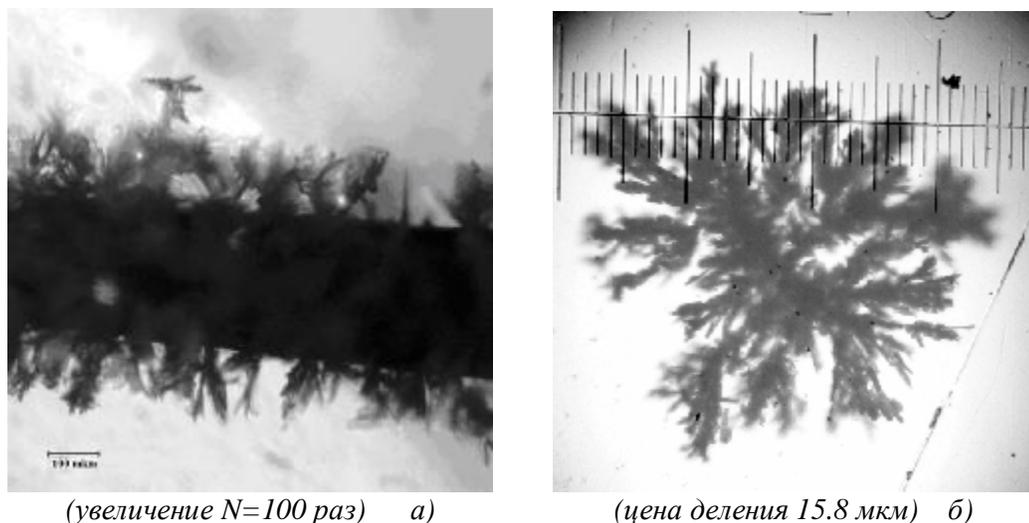


Рис.3. Фотографии оксидных образований на поверхности молибденового проводника.

ных кристаллических структур, но в других условиях, при осаждении оксида молибдена из паровой фазы при температуре 1100 К. По всей видимости, рост кристаллитов MoO_3 при окислении молибденового проводника в воздухе также обусловлен конденсацией паров оксидов из газовой фазы. При более высоких температурах указанные оксидные образования испаряются.

После нагрева проводника при различных значениях силы тока проводилось изучение толщины оксидных слоев, образованных на его поверхности. Для этого процесс окисления прерывался и проводилось измерение внешнего диаметра окисленного проводника d_h . Затем с поверхности проводника механическим путем снимался оксид и измерялся диаметр недоокисленного металлического остатка d_m . Толщина оксида определялась как разность $h = d_h - d_m$. Результаты таких исследований для молибдена представлены на рис.4 для различных значений силы тока и соответственно, стационарной температур проводника. Видно, что с увеличением стационарной температуры на 400 К толщина оксида увеличивается вдвое. При достижении силой тока критического значения (I_{cr}) происходит перегорание проводника в центральной его части, где наблюдается максимальное значение температуры. На рис. 5 показано распределение d_m , d_h , h по длине молибденового проводника после его перегорания.

В результате измерений установлено, что толщина оксидного слоя вблизи области перегорания (АВ) может достигать первоначального диаметра молибденового проводника, а диаметр металлического остатка d_m более чем в 2 раза меньше начального диаметра. Размер области перегорания (АВ) составляет примерно 4% от длины проводника. Это значит, что сопротивление проводника значительно возрастает в результате уменьшения его поперечного сечения. Данный факт необходимо учитывать при расчете теплообмена и определении температуры электротермографическим методом.

Изучены стационарные режимы высокотемпературного окисления вольф-

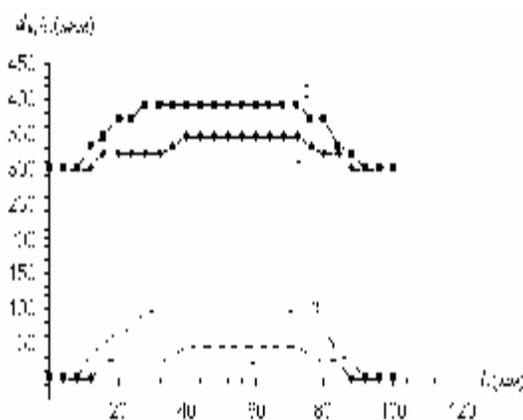


Рис.4 Изменение толщины окисленного молибденового проводника по его длине $d = 300$ мкм, $L = 0.1$ м, $T_g = 293$ К..

1) $I = 6.2$ А ($T = 1060$ К);

2) $I = 6.7$ А ($T = 1452$ К).

●—●—● — d_h ; - - - - h .

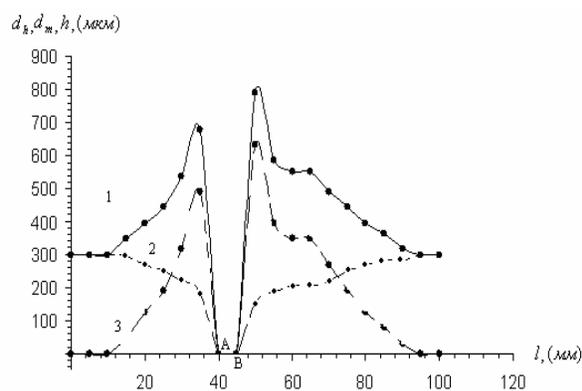


Рис.5 Изменение диаметра окисленного перегоревшего проводника и толщины оксида по длине $d_b = 300$ мкм, $l = 0.1$ м,

$I_{cr} = 6.87$ А.

1) d_h , 2) h , 3) d_m .

рамовых проводников, нагреваемых электрическим током в различных газовых средах: в воздухе при атмосферном давлении, в разреженном воздухе и в водяном паре (рис. 6).

Анализ полученных зависимостей показал, что максимальные стационарные температуры при фиксированных значениях силы достигаются в разреженном воздухе в результате снижения молекулярно-конвективного теплообмена (рис.6, кривая 1). В смеси воздуха с водяным паром теплотери молекулярно-конвективным путем увеличиваются вследствие роста коэффициента теплоотдачи, что приводит к более низким значениям стационарной температуры (рис.6, кривая 3), по сравнению с двумя другими случаями.

Однако с увеличением температуры в тепловом балансе проводника возрастает роль химического тепловыделения. Так как в водяном паре скорость реакции окисления намного выше, чем в воздухе, вследствие образования летучих продуктов (гидратов оксидов металлов), то это приводит к увеличению стационарной температуры, уменьшению I_{cr} и, как следствие, пересечению кривых $T(I)$ при больших значениях силы тока. При окислении в водяном паре на поверхности вольфрамового проводника образуются более разветвленные оксидные структуры, чем в воздухе (рис. 7).

Таким образом, установлено, что при окислении молибденовых и вольфрамовых проводников на поверхности сплошного оксидного слоя образуются игольчатые и листовидные кристаллические образования, размер которых растет при повышении силы тока, и может достигать исходного диаметра проводника. Исследование высокотемпературного окисления проводников тугоплавких металлов в водяном паре показало, что количество и размер оксидных образований на поверхности этих металлов увеличивается, по сравнению с окис-

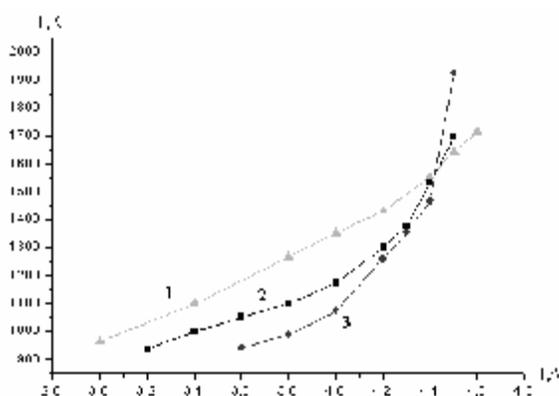


Рис. 6. Зависимость стационарной температуры вольфрамового проводника от силы тока нагрева $d = 210 \mu\text{м}$, $L = 0.1 \text{ м}$, $T_g = 293 \text{ К}$.

- 1) разреженный воздух ($P = 0.2 \text{ атм}$);
- 2) воздух при нормальном давлении;
- 3) водяной пар (влажность $j = 80\%$).

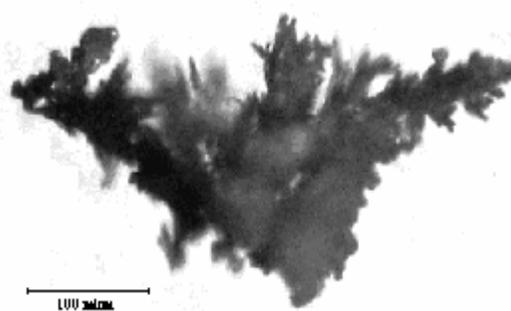


Рис.7. Оксидные образования на поверхности вольфрамового проводника после нагрева в водяном паре (цена деления $15.8 \mu\text{м}$).

лением в воздухе. Особенно этот эффект ярко выражен для вольфрама. Так, например, линейный размер оксидных образований на поверхности вольфрамового проводника в водяном паре более чем в 3 раза, больше размеров таких же образований в воздухе, при равных температурах. При этом заметно снижается критическое значение силы тока, соответствующее перегоранию проводников.

Литература:

1. Орловская С.Г., Грызунова Т.В., Каримова Ф.Ф. Экспериментальное исследование высокотемпературного окисления металлических проводников, нагреваемых электрическим током в воздухе // Физика аэродисперсных систем. – 2006. – Вып.43. – С.34-38.
2. Каримова Ф.Ф., Орловская С.Г., Калинин В.В., Шкороподо М.С. Исследование температурных полей излучающих объектов // Физика аэродисперсных систем. – 2006. – Вып.43. – С.39-45.
3. Каримова Ф.Ф., Орловская С.Г., Шкороподо М.С. Влияние оксидного слоя на излучательные характеристики металлического проводника // VI Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск. – 2008. – Т.1. – С.213-214.
4. Jizhong Zhang. Fractal Growth of MoO₃ Crystals During Vapor-Phase Deposition // Physica status solidi (a). 1990. – Volume 119. – Issue 1. – P.41-46.

Орловська С.Г. , Карімова Ф.Ф. , Шкороподо М.С., Протас С.К.

Дослідження високотемпературного теплообміну та окислення дротиків з тугоплавких металів, що нагріваються електричним струмом у різних газових середовищах.

АНОТАЦІЯ

Досліджено високотемпературний теплообмін і окислення молибденових та вольфрамових дротиків, що нагріваються електричним струмом в повітрі, розрідженому повітрі, у водяній парі. Встановлені особливості формування оксидного шару на поверхні дротиків при різних стаціонарних температурах.

Orlovskaya S.G., Karimova F.F., Shkoropado M.S., Protas S.K.

Experimental study of high temperature heat-transfer during oxidation of refractory metal filaments heated electrically in different gaseous media.

SUMMARY

High temperature heat-transfer during oxidation of tungsten and molybdenum filaments electrically heated in air, rarefied air and water vapor were studied experimentally. Oxide formation peculiarities were observed during metal filaments oxidation at different stationary temperatures.