

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ КАРБИДИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ
В СРЕДЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Наиболее сложным с точки зрения химизма процесса является диффузионное насыщение металла из твердофазной ванны, в частности, из углеродсодержащих веществ – сажи, графита, древесного угля – в среде водорода. При установившемся режиме поверхностные процессы, протекающие при насыщении, условно можно представить в виде нескольких разделенных в пространстве, но взаимосвязанных этапов. К ним относятся:

1. Взаимодействие водорода и углеводородных радикалов, десорбированных с поверхности металла, с углеродсодержащим веществом с образованием углеводородов.

2. Десорбция углеводородов и их диффузия к металлической поверхности.

3. Взаимодействие углеводородов с металлической поверхностью с образованием атомарного углерода, диффундирующего вглубь кристаллической решетки.

4. Десорбция газообразных продуктов взаимодействия с поверхности металла и их диффузия к поверхности углеродсодержащего вещества.

Рассмотрим более подробно каждый из указанных процессов.

1. Взаимодействие водорода и углеводородных радикалов с углеродсодержащим веществом детально рассмотрено в работе /1/. Расчеты проводились, исходя из предположения о последовательном присоединении атомов водорода, причем на каждом из этапов предполагалось образование конфигураций, обладающих максимумом стабильности с одной стороны и одновременным созданием благоприятных условий для дальнейшего протекания процесса – с другой. Наиболее вероятными местами реакции считались краевые атомы, имеющие одну или несколько свободных валентностей. Последовательность взаимодействия компонентов представлена на рис.1.

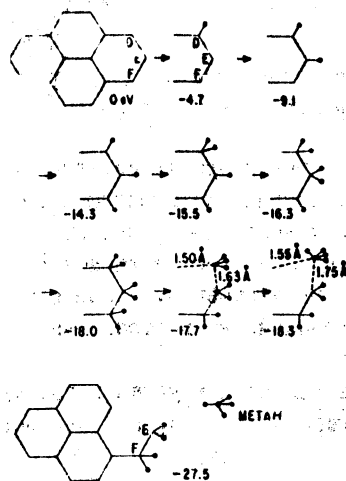
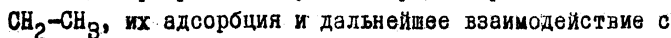


Рис.1. Схема взаимодействия водорода с графитом с образованием метана /1/.

Если в результате взаимодействия с металлической подложкой образовались и десорбировались углеводородные радикалы типа



их адсорбция и дальнейшее взаимодействие с углеродными материалами аналогичны описанному.

Высказанные на основании теоретических расчетов предположения подтверждены экспериментально. Было установлено /2,3/, что при взаимодействии атомарного водорода с графитом в условиях, обеспечивающих максимальную скорость реакции, метан составляет 91% продуктов взаимодействия. Оставшиеся 9% приходятся на неидентифицированные углеводороды с более высокими индексами углеродных группировок (от C_2 до C_8). Взаимодействие графита с молекулярным водородом в аналогичных условиях протекает с меньшей скоростью, однако удаление углерода составляет примерно 10^{-9} моль/мин.

Таким образом, в рабочем пространстве образуется достаточное количество углеводородов, необходимых для интенсивного протекания процесса науглероживания.

Таким образом, в рабочем пространстве образуется достаточное количество углеводородов, необходимых для интенсивного протекания процесса науглероживания.

Следует отметить, что образующиеся углеводороды, в частности метан, при температурах насыщения неустойчивы и легко разлагаются на водород и углерод /2,4/. Поэтому непрерывность насыщения мо-

жет быть обеспечена только путем постоянного отвода продуктов взаимодействия из зоны реакции. Эту функцию и выполняет поверхность насыщаемых изделий.

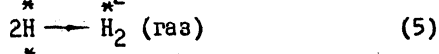
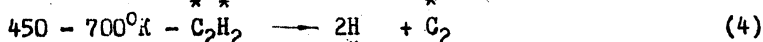
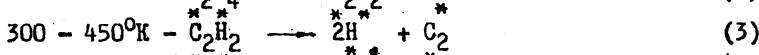
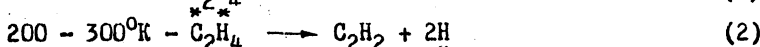
2. Десорбция углеводородов и их перенос на металлическую поверхность. Образованные в результате взаимодействия водорода с углеродом молекулы углеводородов находятся некоторое время на поверхности углеродных частиц в адсорбированном состоянии. В дальнейшем происходит отрыв этих молекул от поверхности и выход в окружающее пространство. Принципиально возможны два пути этого процесса: десорбция и вытеснение из-за недостаточной прочности связи адсорбированных молекул углеводородов с поверхностью углерода. Согласно данным /5,6/, для углеводородов теплоты адсорбции изменяются незначительно, колеблясь в пределах 3-12 ккал/моль. Эти величины значительно ниже теплоты адсорбции водорода на графите, которая на той же адсорбционной плоскости составляет до 80 ккал/моль. Поэтому наиболее вероятным способом перехода углеводородов в реакционное пространство является вытеснение их с поверхности атомами водорода. В результате вокруг частичек углерода всегда будет повышаться концентрация углеводородов; у металлической поверхности, где происходит разложение углеводородов, образуется повышенная по сравнению с равновесной концентрация водорода. Диффузионные процессы, ведущие к выравниванию этих концентраций, обеспечивают постоянный приток атомов и молекул водорода к поверхности углеродных частиц с одной стороны, и молекул углеводородов к поверхности металла - с другой. Таким образом, происходит образование и доставка углеводородных молекул к металлической поверхности.

3. Взаимодействие углеводородов с металлами. Попадая в силовое поле кристаллической решетки металла, молекулы углеводородов активно взаимодействуют с поверхностью при температурах значительно ниже температур карбидизации. Согласно данным работ /7-9/, адсорбционный слой образуется уже при температуре порядка 80°К.

Исследованиями /10/, проведенными на большой группе металлов (Ti, V, Fe, Ni, Mo, Rh, Pd, W, Re, Ir, Pt), с применением в качестве адсорбатов этилена, этана, пропана, и n-бутана установлено, что характер взаимодействия и состав продуктов поверх-

ностных реакций зависит не столько от типа находящегося в реакционном пространстве углеводорода, сколько от природы адсорбента, его реакционной способности. Природой адсорбата определяется только температурный интервал процесса. Критерием, определяющим направление хода реакций, оказалась способность металлов к образованию карбидов. Анализ конечных продуктов взаимодействия показал, что при установившемся равновесии на металлической поверхности образуются атомарный углерод и водород в случае взаимодействия с карбидообразующими и метан и углеводороды с более высоким соотношением С/Н (при добавке водорода - только метан) в случае применения некарбидообразующих металлов /10,11/.

Механизм разложения сводится к следующему. Адсорбированные на чистых металлических поверхностях молекулы углеводородов не претерпевают существенных изменений только до температур, близких к 100°К. При более высоких температурах начинается перестройка адсорбционных комплексов, в основе которой лежит дегидрирование с выделением атомов, адсорбированных на поверхности /7/.



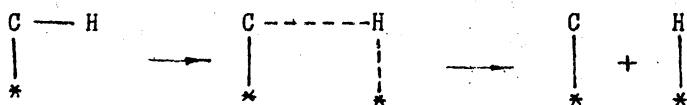
Аналогичные результаты получены и в работе /9/. В этой же работе установлены температурные интервалы взаимодействия метана и этана с вольфрамом, представляющие примерно 365°К и 200°К для реакций:



При взаимодействии с карбидообразующими элементами разложение сводится к поэтапному дегидрированию комплексов, возникающих при адсорбции. Наиболее простым случаем этого процесса является разложение ацетилена, адсорбционные комплексы которого схематически можно записать $\text{CH} = \text{CH}$. В результате взаимодействия с металлом

¹ В скобках в уравнении соответствует ковалентным связям с поверхностью

связь между группами СН в адсорбированной молекуле существенно ослабляется, и каждую из них в некотором приближении можно рассматривать как самостоятельную. Взаимодействие таких групп с поверхностью происходит путем образования переходных состояний, заключающихся в смещении электронной плотности атомов водорода от углерода к металлу. При этом усиливается связь Н-Ме и ослабляется связь С-Н. При определенной температуре, зависящей от природы данного металла, последняя разрывается полностью. На поверхности образуются практически не связанные между собой адсорбированные атомы углерода и водорода. Схематически это можно изобразить следующим образом:



В случае недостаточной интенсивности отвода продуктов реакции на поверхности образуется слой аморфного углерода /12/, который резко снижает скорость разложения /7/. Для достижения скорости, равной скорости разложения на чистой металлической поверхности, необходимо повышение температуры на 200-250⁰. Таким образом, в пределах указанного температурного интервала происходит своеобразное автоматическое регулирование процесса. При температурах, превышающих указанные пределы, идет интенсивная агломерация углеродных отложений; на поверхности насыщаемых изделий появляются плотные, хорошо сцепленные с подложкой слои углерода, снижающие скорость насыщения изделий.

Аналогичный механизм разложения этилена на металлических поверхностях. Разница заключается лишь в том, что при адсорбции этилена образуются комплексы $\text{MeCH}_2 - \text{CH}_2\text{Me}$, взаимодействие которых с поверхностью протекает по реакции (2) с разложением на ацетилен и водород. В дальнейшем разложение образовавшегося ацетилена происходит по схеме, описанной выше.

Несколько по-иному развивается процесс при разложении молекул углеводородов, закрепленных в результате разрыва связей С-Н на одном адсорбционном центре. Типичными представителями этого класса соединений являются метан и этан.

Первым этапом разложения метана является выделение водорода по реакции (6) в процессе адсорбции и образование адсорбирован-

При применении в качестве насыщающих сред более сложных углеводородов, чем рассмотренные, процесс идет по одному из описанных механизмов с той лишь разницей, что при определенных температурах в реакционном объеме и на поверхности изделий предварительно происходит их термическое разложение на простые соединения, механизм взаимодействия с поверхностью которых уже рассмотрен.

Взаимодействие углеводородов с некарбидобразующими элементами изучалось в работе /10/. Результаты взаимодействия представлены в таблице I.

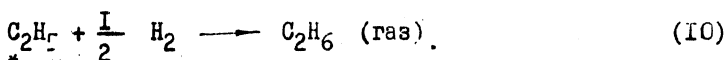
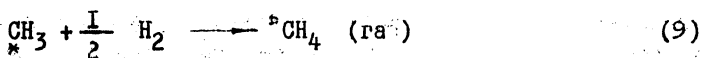
Т а б л и ц а I

Состав продуктов взаимодействия углеводородов с родием и иридием /10/

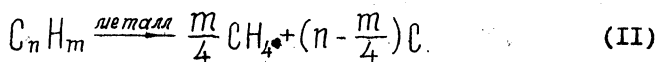
Металл	Углеводород	Температура, °C	Время, час	Состав продуктов разложения, %					
				H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	остаток
Родий	Этан	27	20	27	54	6	14	-	CH _{2,5}
		100	0,4	-	98	2	-	-	CH _{1,8}
	Бутан	27	50	55	24	2,0	2	17	CH _{1,7}
		100	0,13	-	100	-	-	-	CH _{2,1}
Этан	27	25	27	37	36	-	-	CH _{2,8}	
	100	0,5	-	100	-	-	-	CH _{2,4}	
Иридий		27	20	-	6	94	-	-	CH ₁
		100	2,5	-	93	7	-	-	CH ₂

Взаимодействие при низких температурах сопровождается выделением водорода и углеводородных радикалов типа MeCH, MeCH₂, MeCH₃,

MeC₂H₅, адсорбированных на поверхности. Однако из-за недостаточной реакционной способности подложки разложение углеводородов на этом прекращается; вместо развития процесса дегидрирования происходит взаимодействие образовавшихся комплексов с находящимся в реакционном пространстве и адсорбированном на поверхности водородом:



Скорость этих реакций и соотношение содержания продуктов взаимодействия является чувствительной функцией температуры (таблица I). При установившемся равновесии конечными продуктами реакции являются либо метан (в случае избытка в реакционном пространстве водорода), либо метан и углеродный остаток [20], получающийся в результате разложения углеводородов по реакции



Описанные механизмы реакций являются весьма упрощенными и характеризуют преимущественно общее направление процесса, являясь основными реакциями, ответственными за насыщение. В каждом конкретном случае процессы, протекающие на поверхности, значительно сложнее; в зоне взаимодействия происходит ряд побочных реакций (разложения и синтеза), в результате которых в реакционном пространстве появляются соединения, не имеющиеся в исходной насыщающей смеси [10,14].

4. Отвод продуктов разложения из зоны взаимодействия. Отвод образовавшихся в процессе реакции атомов углерода происходит за счет диффузии внутрь кристаллической решетки. Механизм этого процесса рассмотрен в ряде работ, например [15,16].

Из газообразных продуктов разложения основным является водород. Имея теплоту адсорбции порядка 7-10 ккал/моль, он десорбирует в реакционное пространство при сравнительно низких температурах.

Заметной скорости этот процесс достигает уже при температурах около 300°К [17,18]. Вышедший в реакционное пространство водород взаимодействует с сажей или другим углеродсодержащим веществом с образованием углеводородов; цикл, таким образом, замыкается.

При определенных условиях возможна десорбция с поверхности не только водорода, но и некоторых углеводородных радикалов [19,20], взаимодействие которых с углеродными материалами аналогично взаимодействию водорода.

В заключение следует отметить, что рассмотренный механизм представляет только основное направление процесса и поэтому должен рассматриваться как возможный путь, позволяющий подойти к более конкретному пониманию процессов, протекающих на первой стадии карбидизации.

Л и т е р а т у

1. A. J. Bennett, B. Mc. Carroll, R. P. Messmer, *Sur. Sei.*, 1971, 24, p.191.
2. B. J. Wood, H. Wise, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, p.1348.
3. K. A. Bruce, W. Hanry, *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, p.1163.
4. E. A. Gulbransen, K. F. Adrew, F. A. Brassart, *Electrochem. Soc* 1965, 112, p.49.
5. Б е з у с А. Г. , Д р е в и н г В. П. , К и с е л о в А. В. , *ЖФХ*, 1964, 38, стр.59.
6. А в г у л ь Н. Н. , К и с е л о в А. В. , *АН СССР*, 1957, 112, стр.673.
7. R. S. Hansen, N. C. Gardner, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, p.36.
8. R. R. Rye, *Sur. Sei.*, 1970, 20, p.245.
9. R. R. Rye, R. S. Hansen, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, p.3585.
10. R. W. Roberts, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1963, 14, p.485.
11. G. Maire, J. R. Anderson, B. B. Johnson, *Prog. Roy. Soc. London*, 1970, A320, p.227.
12. S. Tadashy, G. Tetsuo, *Carbon*, 1971, 9, p.93.
13. M. Korman, R. Ducros, A. Cassuto, R. Zecoff, *J. Chim. phys. et phys.-chim. Biol.*, 1970, 67, p.1102.
14. J. A. Schneider, *Studii si secretari chim. Acad. RPR.*, 1960, 8, p.97.
15. П о п о в А. А. Теоретические основы химико-термической обработки стали. Свердловск, Metallurgizdat, 1962.
16. К р и с т а л М. А. Диффузионные процессы в железных сплавах. М., Metallurgizdat, 1963.
17. J. Bisinger, *J. Chem. Phys.*, 1968, 29, p.1154.
18. G. E. Moore, F. C. Unterwald, *J. Chem. Phys.*, 1964, 40, p.2626.

19. P. H. Dawson, J. B. Robertson, Trans. Faraday Soc.,
1964, 60, p.1522.

20. P. H. Dawson, J. B. Robertson, Trans. Faraday Soc.,
1964, 60, p.157.