

14. В. П. Карпов, Е. С. Северип. Докл. АН СССР, 1978, 239, 123.
15. В. Я. Басевич, М. И. Девышев, С. М. Когарко. Изв. АН СССР, ОТН, Энергетика и автоматика, 1960, 3, 138.
16. В. Я. Басевич, С. М. Когарко. ФГВ, 1971, 7, 4, 582.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ ТИТАН — УГЛЕРОД

*В. М. Шкиро, В. Н. Доронин, И. П. Боровинская*

*(Черноголовка)*

Для целенаправленного синтеза тугоплавких неорганических соединений методом СВС и развития теории распространения фронта экзотермической реакции в гетерогенных системах необходимы исследования структуры волны горения, степени превращения компонентов и режимов распространения фронта горения.

Выполненные ранее экспериментальные и теоретические исследования процессов горения СВС-систем позволили выявить ряд особенностей механизма горения и установить наличие режимов неполного превращения реагентов в целевые продукты [1—4]. Показано, что отсутствие идеальности внутренней структуры исходных систем и наличие кинетического торможения (вследствие образования слоя продукта) приводят к иной структуре волны горения. В отличие от классических представлений, развитых Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким [5], она имеет более широкую зону реакции, в которой степень превращения не равна единице, и область догорания [4, 6]. В настоящее время экспериментально исследованы температурные профили для некоторых гетерогенных систем [7], однако профили изменения концентрации до сих пор не получены. Вопрос о степени превращения реагентов в различных зонах горения и о характере изменения их концентрации также не изучен из-за специфических трудностей исследования продуктов горения традиционными методами.

В данной работе методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) исследована глубина превращения (изменения концентрации компонентов) в волне горения в зависимости от дисперсности частиц металла.

Объектом исследований выбрана система титан — углерод, в которой показано [1, 3] наличие режимов неполного превращения вещества. Стехиометрические смеси готовились из порошков титана и технического углерода (сажи) марок ПТС и ПМ-15-ТС соответственно. Размеры частиц порошков (мкм): Ti — < 45, 75 ÷ 100, 120 ÷ 160, 180 ÷ 250, 120 ÷ 160; С — ~0,1. Массовое содержание кислорода (в %) составляло соответственно 0,3; 0,4; 0,4; 0,5; 7,3 и 0,3. Приготовленная смесь засыпалась в цилиндрический стеклянный стаканчик ( $\rho \approx 1$  г/см<sup>3</sup>) и помещалась в сосуд с жидким аргоном так, чтобы над поверхностью аргона оставался лишь верхний торец образца с подведенной к нему вольфрамовой спиралью. После охлаждения образца до температуры жидкого аргона инициировалось горение смеси и образец полностью опускался в жидкий аргон (рис. 1). В проведенных экспериментах смесь сгорала не по всей длине образца, так как вследствие теплопотерь фронт горения останавливался и происходила быстрая закалка продуктов горения. Ввиду отсутствия четкой видимости границы волны горения ее скорость не регистрировалась.

После проведения опыта образец извлекался из стаканчика и для придания ему большей механической прочности пропитывался связую-

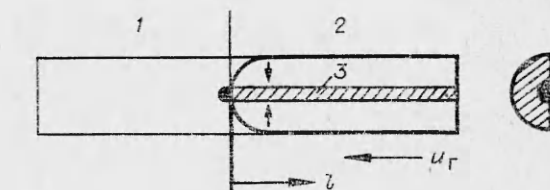
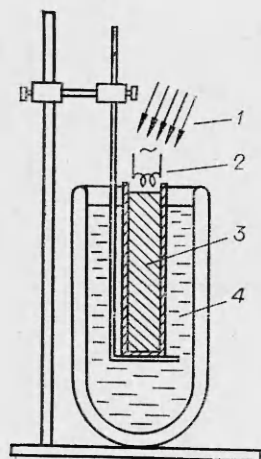


Рис. 2. Схема исследования шлифа.

1 — исходная смесь; 2 — продукты горения; 3 — исследуемая зона (ширина ~ 1 мм).

Рис. 1. Схема проведения «заковки фронта горения».

1 — обдув газообразным аргоном; 2 — вольфрамовая спираль; 3 — исследуемая реакционная смесь в станчантине; 4 — сосуд Дьюара с жидким аргоном.

пим веществом (бакелитовый лак, шеллак). Такая подготовка образца позволяла получать продольный металлографический шлиф (рис. 2), необходимый для проведения локальных рентгеноспектральных исследований на приборе JXA-5A. Исследовалась зона шириной около 1 мм, проходящая через центр образца по всей его длине. В качестве основного компонента, изменение концентрации которого фиксировалось по длине с шагом ~ 50 мкм, выбран титан. Изменение концентрации углерода определялось путем непосредственных измерений и пересчетом, исходя из измеренного содержания титана в соединении  $TiC_x$ . Ускоряющее напряжение при проведении исследований составляло 15 кВ. При этих условиях продольная и поперечная локальность (область возбуждения электронного и характеристического рентгеновского излучения в образце рассчитывалась по [8]) составляла 0,7 и 3 мкм. Концентрация титана определялась в 20—30 точках (5—10 частиц) на каждом фиксированном уровне. В качестве эталонов использовались графит, чистый титан и стехиометрический карбид титана. Концентрация титана, углерода и кислорода в частицах определялась с использованием калибровочных графиков, построенных по регистрации интенсивностей характеристического рентгеновского излучения  $TiK_\alpha$ ,  $CK_\alpha$ ,  $OK_\alpha$  проточно-пропорциональным счетчиком с биоденовыми окнами с эталонов Ti, TiC, C (графит),  $TiO_2$  (рутил),  $SiO_2$  (кварц), Si. В качестве кристалла-анализатора использован кварц и стеарат свинца. Ускоряющее напряжение для определения легких элементов (C и  $O_2$ ) составляло 10 кВ при токе зонда  $2 \cdot 10^{-7}$  А.

Полученные экспериментальные данные позволили количественно охарактеризовать и показать изменение глубины превращения во фронте горения от размеров исходных частиц металла.

На рис. 3, а — г представлены изменения концентрации титана и углерода по длине сгоревшего образца. Концентрация углерода обозначена через  $X$  ( $X = C/Me$ , атомное отношение  $TiC_x$ ,  $X_{max} = 1$ , что аналогично глубине превращения). При наличии широких зон реакции [4, 6] трудно четко разделить границу зон распространения и догорания, поэтому на графиках эти зоны разграничены условно (разделены штриховой линией). Положение начала зоны распространения выбрано в результате микроскопических исследований; начало зоны распространения — место, в котором наблюдается плавление и растекание частиц титана. Для мелких частиц металла, размер которых не превышает 45 мкм (см. рис. 3, а) степень превращения в зоне распространения близка к единице (~0,9), а зона догорания, в которой достигается максимум превращения, незначительна. При увеличении размеров частиц металла ширина зоны распространения увеличивается, однако степени превраще-

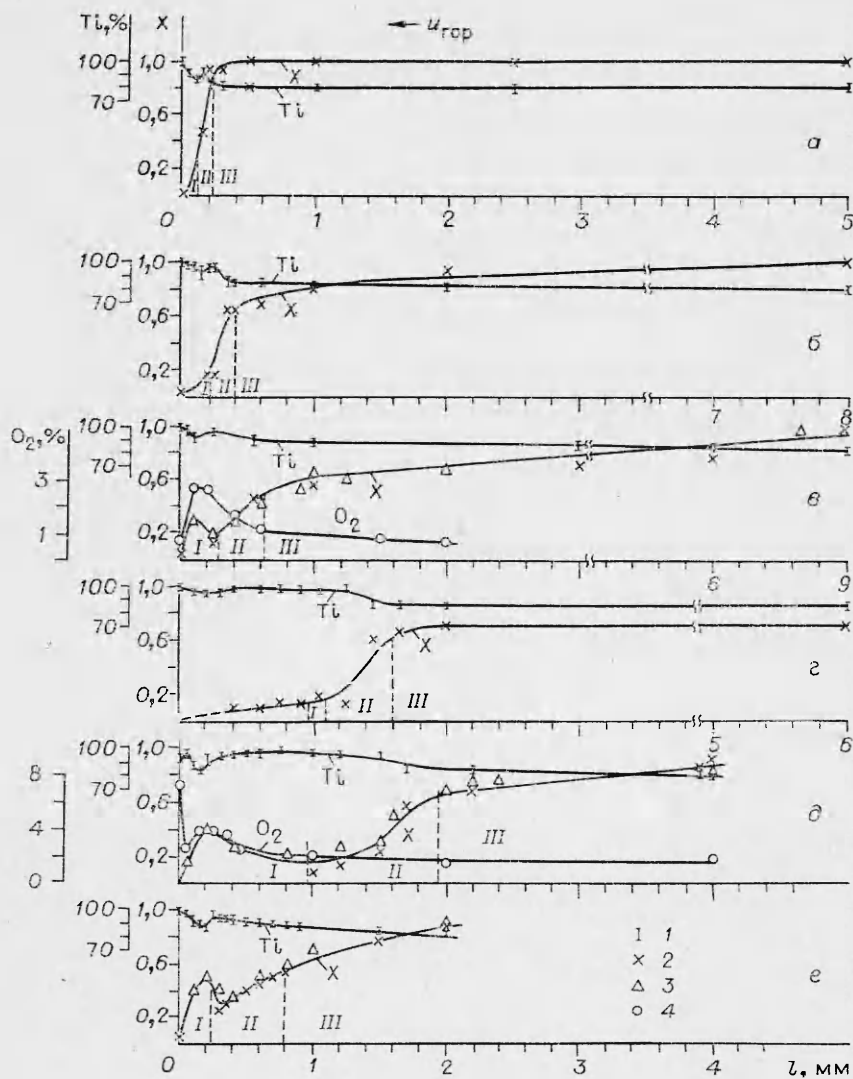


Рис. 3. Изменение концентрации титана, углерода и кислорода по длине образца.

I — зона прогрева; II — зона распространения; III — зона догорания. 1 — концентрация титана; концентрация углерода: 2 — расчет, 3 — измерения; 4 — концентрация кислорода.

а)  $d_{Ti} \leq 45$  мкм; б)  $75 < d_{Ti} \leq 100$  мкм, в)  $120 < d_{Ti} \leq 160$  мкм,  $O_2$  0,4%; г)  $180 < d_{Ti} \leq 250$  мкм; д)  $120 < d_{Ti} \leq 160$  мкм,  $O_2$  7,3%; е)  $120 < d_{Ti} \leq 160$  мкм ( $p_{CO} = 1,25$  атм).

ния в ней меньше, чем в случае мелких частиц, и значительная часть вещества дореагирует в зоне догорания. Для смесей с размером частиц 75—100 и 120—160 мкм превращение завершается на большем удалении от зоны распространения, для смеси с размерами частиц титана 180—250 мкм конечная глубина превращения не достигает максимума ( $\sim 0,7$ ), что обусловлено наличием теплопотерь.

Увеличение зоны распространения и уменьшение полноты реагирования в ней с ростом размеров частиц титана можно объяснить тем, что по мере роста частиц увеличиваются неоднородности распределения компонентов в смеси. Наличие эффекта капиллярного растекания [9] уменьшает эти неоднородности незначительно, так как время растекания с ростом частиц становится больше времени реагирования. Таким образом, по мере расходования компонента, имеющегося в недостатке на своем

участке, основную роль начинает играть транспорт этого компонента из соседнего, где он находится в избытке. Ввиду же малости коэффициентов диффузии, а также кинетического торможения, обусловленного зависимостью тепловыделения с ростом слоя продукта [4], степень превращения в зоне распространения волны горения (а при наличии теплопотерь — и в протяженной зоне догорания) может не достигать максимума.

Интересным эффектом, зарегистрированным в данных исследованиях, является наличие минимума концентрации титана в очень узкой области в зоне прогрева (см. рис. 3, *a — з*). Величина этого минимума по протяженности его в зоне прогрева и по величине изменения концентрации титана зависит от размеров исходных частиц металла. Для мелких частиц (см. рис. 3, *a*) ширина этой области составляет  $\sim 40$  мкм и увеличивается до 300 мкм для частиц металла с размером 180—250 мкм (см. рис. 3, *з*). Концентрация титана в этом минимуме изменяется соответственно от 95 до 85% (по массе).

Появление такого минимума концентрации титана в очень узкой области зоны прогрева не соответствует существующим представлениям о структуре волны горения в этой зоне [4, 6]. Вероятно, существуют процессы, приводящие к появлению особых областей в зоне прогрева. Одним из них может быть процесс взаимодействия образующихся газов с твердой фазой. Из литературных данных известно, что в процессе горения «безгазовых» СВС-систем возможно образование и перемещение из горячей зоны в холодную значительного количества газов в виде CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> [10, 11]. Некоторые из этих газов, на наш взгляд, прежде чем покинуть зону взаимодействия, успевают прореагировать с веществом, в результате чего концентрация титана в этой области скачкообразно изменяется. Необходимо отметить, что чем меньше размер частиц металла, тем сильнее уменьшение концентрации титана, т. е. выше степень проявления газофазного эффекта. По-видимому, это связано с тем, что скорость удаления газообразных продуктов существенно зависит от пористости системы. Действительно, для смесей с более крупной фракцией, где пористость значительно выше, область газофазного взаимодействия шире, а уменьшение концентрации титана меньше.

Одним из газов, отвечающих за появление этого эффекта, может быть кислород, присутствующий в исходной смеси в окисной пленке на поверхности металла, а также в виде адсорбированного кислорода на поверхности частиц углерода (сажи). Данные химического анализа (см. выше) показали, что суммарное количество кислорода в смесях составляло 0,5—1,0%. Для проверки названных предположений проведен опыт со смесью, содержащей титан с размером частиц 120—160 мкм и кислород (7,3%). Оказалось, что для смеси с большим содержанием кислорода этот эффект выражен более ярко, т. е. область шире и изменение концентрации титана больше (см. рис. 3, *д*), а концентрация металла перед зоной распространения выше, чем в исходных частицах. По данным химического и локального рентгеноспектрального анализов, в исходных частицах содержалось  $\sim 93\%$  Ti, а перед зоной распространения —  $\sim 97—99\%$ . Эти данные свидетельствуют о том, что при высоких температурах в волне горения происходит частичная очистка металла от примесей.

Дополнительные локальные рентгеноспектральные исследования по распределению концентрации кислорода в образцах показали, что максимальное содержание кислорода достигается именно там, где проявляется эффект газофазного взаимодействия (см. рис. 3, *в, д*), а распределение концентрации имеет ряд особенностей. Для смеси, содержащей 7,3% O<sub>2</sub> (определение по методу импульсного нагрева в инертной среде с хромографическим окончанием; 7,0% — по данным локального рентгеноспектрального анализа) в исходных частицах металла, вначале на-

блюдается уменьшение кислорода до 2,5%. Это связано с тем, что при низких температурах, вероятно, происходит восстановление окислов Ti углеродом с образованием CO, CO<sub>2</sub> и последующее частичное удаление их из образца. При повышении температуры концентрация кислорода в частицах возрастает и в области газофазного эффекта достигает максимальных значений — 2,6 и 4%.

Очевидно, в области газофазного эффекта образуется максимальная концентрация газов (пик давления), содержащих кислород, — как неуспевших удалиться из образца, так и поступающих из более высокотемпературной области. Поскольку скорость удаления газов зависит от пористости образца, а растворимость кислорода (и углерода) в системе Ti—O, согласно диаграмме состояния [12], повышается с ростом температуры, в области газофазного эффекта происходят процессы твердофазной карбидизации с участием газовой фазы и растворения кислорода в металле. Проведенные оптические исследования частиц металла, находящихся в области газофазного эффекта и прилегающей к ней зоне, показали, что их поверхность имеет золотисто-желтую и фиолетовую окраску, соответствующую окислам TiO и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Рентгенофазовый анализ этих частиц, проведенный на приборе Дрон-2,0, подтвердил положение об окислении поверхности частиц титана до TiO и Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дальнейшее повышение температуры (ближе к зоне распространения) приводит к уменьшению содержания кислорода в частицах.

Повышение концентрации металла в частицах после области газофазного эффекта наблюдается для всех исследованных смесей; о присутствии углерода в частицах в области газофазного эффекта говорит то, что суммарное количество Ti и растворенного кислорода не равно 100% (см. рис. 3, *в*:  $\Sigma[\text{Ti} + \text{O}_2] \approx 92,6\%$ ; рис. 3, *д*:  $\Sigma[\text{Ti} + \text{O}_2] \approx 87\%$ ). Непосредственные измерения изменения концентрации углерода по образцу показали, что в области газофазного эффекта наблюдается значительное количество углерода, что свидетельствует об участии газовой фазы в процессе карбидизации. Из [13] известно, что при проведении синтеза карбида титана в печах в атмосфере CO вначале наблюдается максимум скорости науглероживания, а затем — декарбидизация, причем увеличение давления CO влияет на процесс и свидетельствует об участии газовой фазы в карбидизации.

Для выяснения влияния увеличения концентрации CO на эффект газофазного взаимодействия при горении смесей титана с углеродом проведен опыт при давлении CO 1,25 атм в бомбе постоянного давления [14]. Стекланный стаканчик со смесью титана (размер частиц 120—160 мкм, содержание O<sub>2</sub> 0,4%) с углеродом опускался в сосуд с жидким аргоном и подвешивался на нити так, чтобы после инициирования горения смеси нить перегорала и образец падал в аргон. В этом случае смесь сгорала также не по всей длине (способ подготовки металлографического шлифа описан выше). Из результатов, представленных на рис. 3, *е*, видно, что увеличение давления CO приводит к усилению эффекта газофазного взаимодействия: сильнее изменение концентрации титана, шире область газофазного эффекта по протяженности фронта горения, больше степень науглероживания в области газофазного эффекта, т. е., как и в случае синтеза карбида титана в печах, наблюдается влияние газовой фазы на процесс карбидизации.

Таким образом, исследования структуры волны горения в системе титан—углерод методом ЛРСА впервые экспериментально показали количественное распределение реагентов во фронте горения, наличие неполного превращения вещества в зоне распространения и существование протяженной зоны догорания, в которой может происходить значительное дореагирование вещества. Увеличение размеров частиц металла приводит к большей неполноте превращения и расширению зоны распространения. Исследования концентрационных профилей вещества

во фронте горения показали качественное соответствие результатов с существующими теоретическими представлениями о механизме горения гетерогенных конденсированных систем [4, 6].

Обнаруженный впервые эффект газофазного взаимодействия во фронте горения свидетельствует о том, что образующиеся газообразные продукты могут оказывать существенное влияние и принимать непосредственное участие в процессе химического взаимодействия во фронте горения, т. е. их роль не сводится только к расширению реакционной массы и изменению ее теплофизических свойств во фронте горения, как это показано на других системах в [11].

*Поступила в редакцию  
6/11/1978*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Отчет ОИХФ АН СССР, Черногоровка, 1970.
2. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Изд-во ОИХФ АН СССР, Черногоровка, 1975.
4. Б. И. Хайкин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Изд-во ОИХФ АН СССР, Черногоровка, 1975.
5. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1948, 22, 1.
6. А. Г. Мержанов. Archives of combustion processes. 1974, 5, 1.
7. Т. С. Азатьян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1977, 13, 2.
8. И. Б. Боровский, В. И. Рыдник.— В сб.: Аппаратура и методы рентгеновского анализа, вып. 5. Л., Изд-во СКБ-РА, 1969.
9. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6.
10. В. М. Шкиро, Г. А. Нерсисян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 4.
11. В. И. Вершинников, А. К. Филопенко. ФГВ, 1978, 14, 5.
12. Н. Кофстад. Высокотемпературное окисление металлов. М., Мир, 1969.
13. Г. А. Меерсон, О. Е. Крейн. ЖПХ, 1952, XXV, 134.
14. Н. П. Бахмац, А. Ф. Беляев. Гетерогенное горение конденсированных систем. М., Наука, 1967.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ГАФНИЯ И БОРА МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОЙ ПИРОМЕТРИИ

*В. А. Андреев, И. М. Мальцев, В. А. Селезнев*

*(Москва)*

Из термодинамического расчета следует, что при горении безгазовых составов, используемых в СВС-процессах, развиваются температуры до 4000 К [1]. Продукты горения таких составов находятся в конденсированной фазе и обладают высокими значениями коэффициентов излучения [2]. Скорость горения составов не зависит от внешнего давления [3]. Приведенные данные указывают на принципиальную возможность применения таких составов в качестве источников излучения в видимом и ИК-диапазонах спектра [4]. Применительно к этой задаче представляет интерес исследовать процесс горения безгазовых составов и их температурно-энергетических характеристик: энергетической светимости, температуры, скорости горения, коэффициентов излучения продуктов горения.

Зависимость температуры и скорости горения от соотношения компонентов в составе, а также от степени разбавления состава конечным продуктом позволяет определить некоторые закономерности механизма горения и отдельные кинетические константы протекающих реакций [5,