

растут, область *I* расширяется за счет зоны *II*, и уже при $63 < r < 71$ мкм область *II* перестает существовать. Таким образом, полученные данные по влиянию размера частиц Nb на закономерности горения согласуются с приведенными выше соображениями о роли активной добавки в процессе горения системы Nb — С.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что наличие незначительных (до 1 %) количеств фторопласта активизирует процесс СВС в системе Nb — С; она горит без применения каких-либо специальных приемов, при этом достигается достаточно высокая полнота превращения.

2. Обнаружены области параметров β , $p_{\text{ат}}$, r , где взаимодействие идет по двум различным механизмам: в первом случае (низкотемпературная область) — посредством газофазного транспорта реагентов, во втором (высокотемпературная область) — за счет взаимодействия жидкой фазы (металла, либо эвтектики) с сажей.

3. Выявлены характерные особенности протекания процессов горения в различных областях и сделаны некоторые предположения относительно роли активирующей добавки в этих процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков П. П., Боровинская И. П., Болдырев В. В. Горение смеси молибдена и бора в присутствии активных добавок // ФГВ.— 1977.— 13, № 3.— С. 342—347.
2. Никогосов В. Н., Нерсисян Г. А., Харатян С. Л. и др. СВС-переработка губчатого титана в карбид титана/АН АрмССР. ИХФ.— Препр.— Ереван, 1990.
3. Никогосов В. Н., Нерсисян Г. А., Харатян С. Л. и др. Закономерности и механизм распространения волны горения в системе титан — углерод при наличии галоидсодержащей органической добавки/АН АрмССР. ИХФ.— Препр.— Ереван, 1987.
4. Шкиро В. М., Боровинская И. П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // ФГВ.— 1976.— 12, № 6.— С. 945—949.
5. Мартыненко В. М., Боровинская И. П. // Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1975.— С. 127—131.
6. Савада Х. Термодинамика полимеризации.— М.: Химия, 1979.
7. Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ФГВ.— 1978.— 14, № 5.— С. 79—85.
8. Стромс Э. Тугоплавкие карбиды.— М.: Атомиздат, 1979.

г. Ереван

Поступила в редакцию 21/ХII 1990

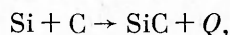
УДК 536.46 : 546.281.161.261

Г. А. Нерсисян, В. Н. Никогосов, С. Л. Харатян, А. Г. Мержанов

ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ И РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ КРЕМНИЙ — УГЛЕРОД — ФТОРОПЛАСТ

Исследованы механизм и режимы горения смеси Si—С—(—C₂F₄—)_n. Приведены экспериментальные кривые зависимости параметров волны горения смеси от соотношения исходных компонентов, давления инертной среды, температуры источника зажигания, диаметра образцов. Показано, что в зависимости от перечисленных параметров процесс может протекать в двух стационарных режимах: низкотемпературном, когда идет образование только фторидов кремния, и высокотемпературном, когда последовательно образуются фториды и карбиды кремния.

Среди многообразия химических превращений существует множество реакций, которые не могут быть проведены в режиме горения из-за недостаточной их экзотермичности. Значительный интерес представляет реакция получения карбида кремния из элементов:



где $Q = 49$ ккал/моль [1].

Для осуществления этой реакции в режиме горения были использованы различные приемы и подходы. Так в работе [2] показано, что для синтеза SiC наиболее приемлемо проведение синтеза в среде кислорода при атмосферном давлении в сочетании с небольшим начальным подогревом шихты. В результате получен карбид кремния β -модификации с удельной поверхностью $9 \text{ м}^2/\text{г}$ и массовой концентрацией кислорода в продукте, не превышающей $0,2 \%$.

В работе [3] синтез SiC проводили в условиях химической печи. Для этого образцы состава $\text{Si} + 1,0 \text{ C}$ помещали в сильноэкзотермическую смесь ($\text{Ti} + \text{C}$), в которой электрической спиралью инициировали по-лойное горение. Высококалорийная смесь, сгорая, отдает часть тепла на нагрев реакционной смеси и стимулирует в ней химическую реакцию, приводящую к образованию SiC.

Описанные способы не лишены недостатков. Это, во-первых, использование дополнительных источников тепла для начального подогрева, что усложняет технологию синтеза; во-вторых, неоднородность продукта из-за неравномерного прогрева. Одним из путей интенсификации процесса и увеличения вероятности его протекания в режиме горения, является использование специальных активных добавок, важная роль которых показана в ряде работ по синтезу карбида титана [4, 5].

Цель настоящей работы — изучение механизма протекания химических реакций в системе $\text{Si} - \text{C}$ и определение условий синтеза SiC при замене части сажи эквивалентным количеством активирующей добавки, в частности, фторопластом $(-\text{C}_2\text{F}_4-)_n$.

Эксперименты проводили в бомбе постоянного давления в среде аргона на цилиндрических образцах диаметром $d = 10 \div 30 \text{ мм}$ и высотой $h = 25 \div 35 \text{ мм}$. Абсолютная плотность образцов $\rho = 1,4 \div 1,6 \text{ г}/\text{см}^3$. В опытах использовали кремний марки КР, измельченный до фракции $0,05 \text{ мм}$, ламповую сажу ПМ-16Э, порошкообразный фторопласт ФТ-4. Температуру горения T_r измеряли вольфрамрениевыми термопарами диаметром $0,1 \text{ мм}$. Среднюю скорость горения регистрировали несколькими термопарами, заделанными в образец на определенном расстоянии друг от друга.

Изменение (потеря) массы образцов ΔM после горения вычислялось по формуле:

$$\Delta M = \frac{M_{\text{исх}} - M_{\text{кон}}}{M_{\text{исх}}} \cdot 100 \%,$$

где $M_{\text{исх}}$, $M_{\text{кон}}$ — масса образца до и после горения.

Исследованы зависимости скорости u_r , T_r и ΔM , химического и фазового состава продуктов от соотношения исходных компонентов $\text{Si} : \text{C} : (-\text{C}_2\text{F}_4-)_n$, давления инертного газа p_{Ar} , температуры источника зажигания T^* и d .

Как показали термодинамические расчеты равновесного состава продуктов сгорания в системе $\text{Si} - \text{C} - (-\text{C}_2\text{F}_4-)_n$, в продуктах горения присутствуют Si, SiC, C, SiF₄, SiF₂. Расчетная T_r достаточно высока и при определенных соотношениях компонентов достигает 2750 К . В экспериментах же по горению указанных выше составов в твердом остатке остаются SiC, Si, C, поскольку фториды кремния в обычных условиях газообразны.

Одним из основных параметров, влияющих на T_r , u_r , ΔM , а также на состав конечного продукта является соотношение фторопласта и сажи:

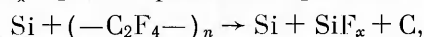
$$\alpha = M_{(-\text{C}_2\text{F}_4-)_n} / M_{\text{C}} \text{ при } M_{\text{Si}} = 1,$$

где $M_{(-\text{C}_2\text{F}_4-)_n}$, M_{C} , M_{Si} — числа молей указанных компонентов. Результаты исследований приведены на рис. 1. Видно, что температура горения, повышаясь медленно в интервале $0,077 < \alpha < 0,11$, при $\alpha > 0,11$ растет скачкообразно с быстрым выходом на насыщение, $T_{\text{max}} = 2410 \text{ К}$, $T_{\text{min}} = 1300 \text{ К}$. В отличие от T_r , u_r и ΔM повышаются монотонно во всем ин-

Рис. 1. Зависимости $T_r(\alpha)$, $u_r(\alpha)$ и $\Delta M(\alpha)$.

тервале изменения α . Продукты, полученные в низкотемпературном режиме, имеют черный цвет, а в высокотемпературном приобретают характерную серо-зеленую окраску.

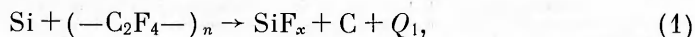
Результаты рентгенофазового и химического анализов твердых и газообразных продуктов показали, что низкотемпературный режим горения — результат образования фторидов кремния по реакции:



где $x = 2$ и 4 .

Поскольку фториды кремния — газообразные вещества, то они сразу покидают горячий образец. В результате этого в твердой фазе остается часть непрореагировавшего кремния и весь свободный углерод, причем потеря массы образца на счет удаления газообразных фторидов составляет 18—20%. Черный цвет образцов обусловлен наличием большого количества свободного углерода.

Образцы, сгоревшие в высокотемпературном режиме, в основном однофазны и состоят из SiC β -модификации. В зависимости от соотношения компонентов потеря массы образца за счет образования газообразных фторидов кремния составляет от 22 до 35%. С учетом изложенного и того факта, что без добавки фторопласта распространение фронта реакции $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$ не имеет места, можно предположить, что в высокотемпературном режиме протекают реакции фторирования и карбидизации. А так как скачкообразное изменение температуры горения не отражается на характере равномерного роста скорости горения, можно предположить, что эти реакции идут последовательно, причем карбидизация происходит в зоне догорания и на u_r существенного влияния не оказывает. В зоне горения



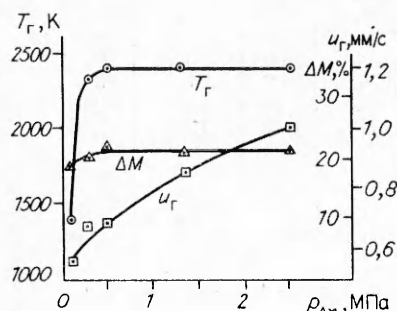
в зоне догорания



Здесь Q_1 , Q_2 — тепловые эффекты реакций (1) и (2). Не исключается также возможность образования карбида кремния по реакции диспропорционирования $2\text{SiF}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{SiC}$.

Измеренные значения температур дают основание полагать, что реакция (2) резко интенсифицируется после плавления кремния. Полученные результаты показывают, что вне зависимости от режима протекания процесса скорость горения в обоих случаях определяется стадией фторирования кремния.

Дальнейшие исследования, проведенные на критическом по содержанию фторопласта составе $\text{Si} : \text{C} : (-\text{C}_2\text{F}_4-)_n = 1,0 : 0,68 : 0,08$, привели



к выводу, что осуществление того или иного режима горения зависит от таких параметров, как давление инертной среды, температура источника зажигания, диаметра образца и др. На рис. 2 видно, что повышение давления аргона больше 0,1 МПа приводит к скачкообразному росту T_r , означаящему, что при $p < 0,1$ МПа реализуется

Рис. 2. Зависимости $T_r(p)$, $u_r(p)$ и $\Delta M(p)$.

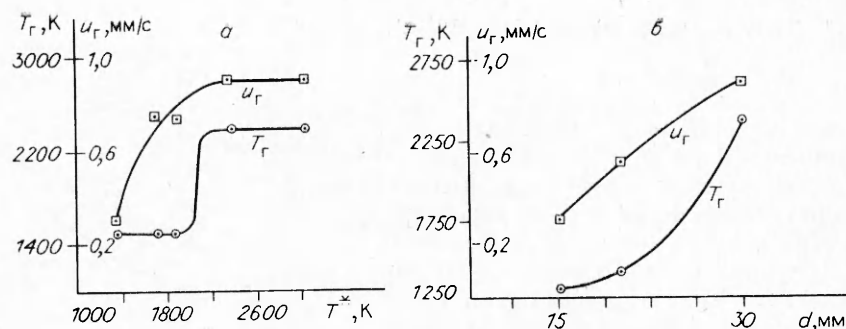


Рис. 3. Влияние температуры источника зажигания (а) и диаметра исходных образцов (б) на T_g и u_g смеси.

низкотемпературный режим горения, а при $p > 0,1$ МПа высокотемпературный. Рост зависимости $u_g(p)$ объясняется подавлением процесса расширения образцов, улучшением условий теплопередачи и увеличением концентрации фторидов кремния в горячем образце.

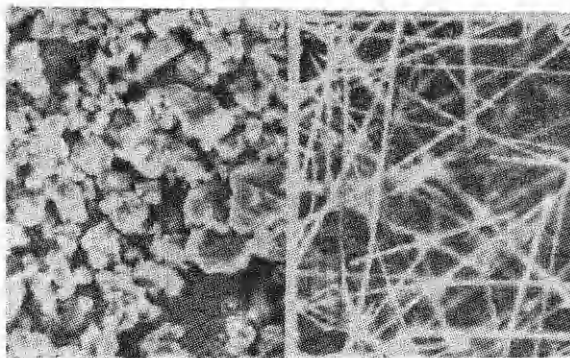
Для глубокого понимания механизма этих процессов представлялось необходимым исследование влияния температуры источника зажигания T^* на параметры горения. На рис. 3, а видно, что при $T^* < 2370$ К процесс протекает в низкотемпературном режиме горения, а при $T^* > 2370$ К — в высокотемпературном. В обоих режимах $T_g = 1500$ и 2370 К соответственно. Монотонный рост скорости горения подтверждает ведущую роль фторирования.

Исследование влияния диаметра образцов для критического состава $Si : C : (-C_2F_4-)_n = 1,0 : 0,68 : 0,08$ показало, что при переходе от образцов с $d = 30$ к 20 мм горение переходит на низкотемпературный режим (рис. 3, б). Срыв горения происходит при диаметре образцов 10 мм. Результаты проведенных исследований приведены в таблице. Спрямление экспериментальных данных в координатах $\ln u \div 1/T$ позволяет рассчитать эффективную энергию активации, которая для ведущей стадии реакции составила $25,5$ ккал/моль.

Значения параметров волны горения системы $Si-C-(-C_2F_4-)_n$

Молярное соотношение исходных компонентов $Si:C:(-C_2F_4-)_n$	p_{Ag} , МПа	d , мм	T^* , К	u_g , мм/с	T_g , К	ΔM , %	Фазовый состав продуктов	
1,0 : 0,765 : 0,059				не горит				
1,0 : 0,733 : 0,067	0,5	30	3000	0,3	1300	17,8	Si, C	
1,0 : 0,69 : 0,077				0,63	1510	18,5	Si, C	
1,0 : 0,666 : 0,083				0,83	2410	21,7	SiC	
1,0 : 0,636 : 0,09				1,2	2410	25,8	SiC	
1,0 : 0,555 : 0,111				2,8	2410	33,0	SiC	
1,0 : 0,68 : 0,08	0,001	30	3000	не горит				
	0,1	30	3000	0,57	1400	18,3	SiC	
	0,3	30	3000	0,67	2330	20,8	SiC	
	0,5	30	3000	0,68	2410	21,9	SiC	
	1,3	30	3000	0,85	2410	20,5	SiC	
	2,5	30	3000	1,0	2410	21,5	SiC	
	0,5	30	1340	0,3	1500	18,0	Si, C	
	0,5	30	1710	0,75	1500	19,3	Si, C	
	0,5	30	1870	0,76	1500	20,3	Si, C	
	0,5	30	2370	0,9	2410	—	SiC	
	0,5	30	3000	0,9	2410	—	SiC	
	0,5	20	3000	0,55	1420	—	Si, C	
	0,5	15	3000	0,3	1300	—	Si, C	
		0,5	10	3000	не горит			

Рис. 4. Микрофотографии порошка карбида кремния (а) и карбидокремниевой ваты (б).



Как уже отмечалось, основным конденсированным продуктом при горении исследуемой системы в высокотемпературном режиме является карбид кремния. По результатам рентгенофазового анализа полученный карбид имеет гранецентрированную кубическую структуру с параметром решетки $A = 4,358 \text{ \AA}$ (по эталону $A = 4,351 \text{ \AA}$). Микроскопические исследования, проведенные на растровом электронном микроскопе BS-300 фирмы «Тесла» (Чехо-Словакия), показали, что частицы SiC имеют форму куба с размерами до 0,01 мкм (рис. 4, а). При определенном соотношении исходных компонентов наряду с порошком SiC начинает образовываться волокнистый карбид кремния в форме ваты (карбидокремниевая вата). Она имеет сетчатую структуру и состоит из очень тонких (толщина 0,1—0,5 мкм, длина от 0,1 до нескольких десятков миллиметров) волокон SiC гексагональной модификации (рис. 4, б).

В заключение отметим, что полученный материал может быть использован в качестве армирующего материала полимеров, керамики и сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Котельников Р. Б., Башлыков С. Н. и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения.— М.: Металлургия, 1969.
2. Мартыненко В. М., Боровинская И. П. Термодинамический анализ возможности синтеза карбида кремния в режиме горения: Тез. II Всесоюз. конф. по технологическому горению.— Черноголовка, 1978.
3. А. С. 556110 СССР, МКИ G 01B 31/30. Способ получения тугоплавких неорганических соединений/А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская, В. М. Маслов.— Опубл. 30.04.77, Бюл. № 16.
4. Нерсисян Г. А., Никогосов В. Н., Харатян С. Л. Неединственность стационарных режимов горения в системе титан—поливинилхлорид: Тр. IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черноголовка, 1989.
5. Никогосов В. Н., Нерсисян Г. А., Харатян С. Л. и др. Закономерности карбидизации губчатого титана в режиме горения в присутствии галогенсодержащих добавок // ЖТФ.— 1990.— 9, № 12.— С. 1682—1685.

г. Ереван

Поступила в редакцию 31/1 1990

УДК 541.127

В. И. Болотов, К. М. Макаров

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ЗАКИСИ АЗОТА ПО КРИТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ ПОДЖИГАНИЯ

На основании экспериментальных данных о температурах поджигания потока индивидуальной закиси азота при $p = 0,3 \div 4,1 \text{ МПа}$ с использованием критериального уравнения теории зажигания Я. Б. Зельдовича рассчитаны порядок реакции и параметры уравнения Аррениуса брутто-процесса термического распада N_2O . Для