

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Гуссак. — В кн.: Горение и взрыв. М.: Наука, 1972.
2. В. П. Карпов, Е. С. Северин. Докл. АН СССР, 1978, 239, 1, 123.
3. С. Вуйтицки, Т. Лежански, Р. Сарагих и др. Archivum combustionis, 1982, 2, 3/4, 149.
4. Г. Ламб. Гидродинамика. М.—Л.: Гостехиздат, 1947.
5. Л. Д. Ландау, Е. М. Левшиц. Механика сплошных сред. М.: Гостехиздат, 1953.

УДК 546

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ Ti—C—B

В. А. Щербаков, А. Н. Питюлин
(Черноголовка)

К настоящему времени наиболее подробно изучены СВС-процессы в простых системах, содержащих два компонента. Существенно меньшее внимание уделялось рассмотрению закономерностей горения систем, состоящих из трех и более компонентов.

Данная работа посвящена изучению особенностей горения в системе Ti—C—B. Это вызвано как научным интересом в плане развития представлений о механизме взаимодействия в многокомпонентных системах, так и практическим, так как продукты горения (TiC и TiB₂) являются перспективными материалами для получения безвольфрамовых твердых сплавов [1].

Методика эксперимента. Исследование горения системы Ti—C—B проводили в бомбе постоянного давления ($p = 10$ атм) в атмосфере аргона по известной методике [2]. Исходные составы рассчитывали на образование конечных продуктов TiC и TiB₂ с различными соотношениями этих фаз. Основные характеристики материалов, из которых готовили реакционную смесь, приведены в таблице. Здесь же указан диаметр частиц d .

Изменение температуры горения осуществляли введением в исходную шихту конечного продукта. Объектом исследований были цилиндрические прессованные образцы диаметром 10 и высотой 30 мм с постоянной относительной плотностью образцов, равной 0,6. При горении регистрировали среднюю скорость и максимальную температуру горения. Для этого в образец на некотором расстоянии друг от друга заделывались спай двух микротермопар марки ВР 5/20 диаметром 200 мкм. Сигналы с термопар записывались через усилитель шлейфовым осциллографом Н-115. Продукты горения исследовали методами химического и рентгенофазового анализов.

Результаты экспериментов. При горении системы Ti—C—B максимальная температура горения остается неизменной для большинства исходных составов. Она составляет 2500°C и не изменяется при разбавлении исходной шихты конечным продуктом до 20% (рис. 1). В соответствии с диаграммой состояния системы TiC—TiB₂ [3] температура горения совпадает с температурой плавления сплава эвтектического со-

Материал	Марка	τ , %	d , мкм
Титан	ПТМ	98,9	50
Сажа	ПМ-15ТС	99,0	1
Бор	аморфный	93,0	~1
Графит	ГМЗ	97,0	~200
Бор	кристаллический	98,0	~200

Примечание. τ — массовое содержание основного компонента.

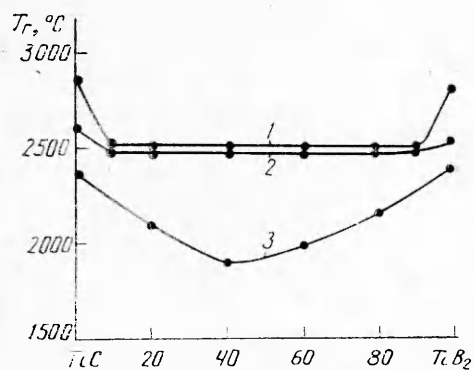


Рис. 1. Зависимость температуры горения от состава конечных продуктов при содержании в исходной шихте инертного разбавителя, %:
1 — 0, 2 — 20, 3 — 30.

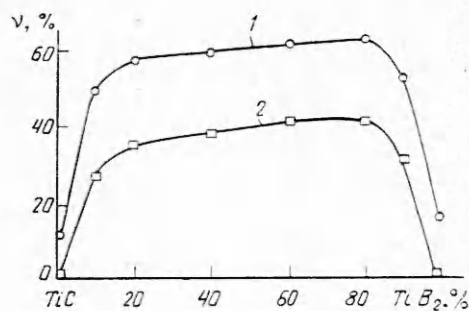


Рис. 2. Зависимость доли жидкой фазы при температуре горения от состава конечных продуктов.
1 — в адиабатических условиях (расчетное значение); 2 — в условиях эксперимента.

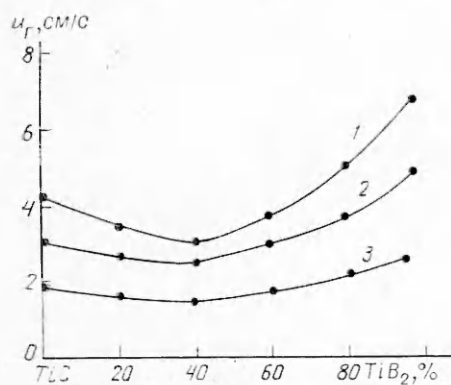


Рис. 3. Зависимость скорости горения от состава конечных продуктов при содержании в исходной шихте инертного разбавителя, %:
1 — 0, 2 — 20, 3 — 30.

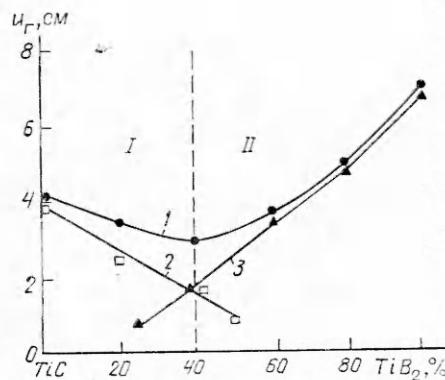


Рис. 4. Зависимость скорости горения систем от состава конечных продуктов.

става. Таким образом, температуру горения стабилизирует процесс образования жидкой фазы эвтектического состава. Исходя из условия исчезновения жидкой фазы в конечном продукте, можно рассчитать ее количество по формуле

$$v = \frac{\mu}{L} \int_{T_0}^{T_{пл}} c(T) dT, \quad (1)$$

где v — доля жидкой фазы в конечном продукте; μ — доля разбавителя, при котором температура горения (T_r) начинает понижаться; L — теплота плавления конечного продукта; $c(T)$ — теплоемкость конечного продукта; T_0 — начальная температура; $T_{пл}$ — температура плавления сплава эвтектического состава. На рис. 2 приведены зависимости доли жидкой фазы при температуре горения от состава конечных продуктов. Кривая 1 получена на основе расчета по методике [4], кривая 2 — результат обработки экспериментальных данных по формуле (1). Видно, что при горении систем $Ti + C$ и $Ti + 2B$ жидкая фаза в продуктах горения отсутствует. С увеличением в продуктах TiB_2 от 20 до 80% количество жидкой фазы изменяется незначительно, что связано с действием двух противоположных факторов. С одной стороны, увеличивается тепловыделение в системе $Ti - C - B$, так как реакция образования

TiB_2 более экзотермична, с другой — образующийся TiB_2 обладает большей теплоемкостью, чем TiC [5]. При малых количествах TiB_2 или TiC (до 20%) в продуктах горения наблюдается резкое уменьшение жидкой фазы. Это обусловлено недостатком одного из продуктов для образования сплава эвтектического состава.

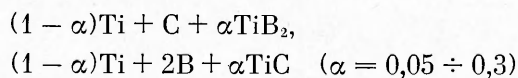
В отличие от температуры скорость горения существенно зависит от состава исходной пихты (рис. 3). Эта зависимость имеет ярко выраженный минимум. Разбавление пихты конечным продуктом приводит к снижению скорости горения, но положение минимума не меняется.

Ход кривых можно объяснить особенностями горения системы $\text{Ti} - \text{C} - \text{B}$. В этой системе возможно протекание двух экзотермичных реакций — образование TiC и TiB_2 . Для исследования закономерностей протекания этих реакций проведены опыты, когда в исходной пихте сажа (С) или бор аморфный (В) заменялись соответственно на графит ($\text{C}_{\text{гр}}$) и бор кристаллический ($\text{B}_{\text{кр}}$). Как известно [6], эти материалы обладают низкой реакционной способностью, следовательно, можно считать, что скорости горения систем $\text{Ti} - \text{C} - \text{B}_{\text{кр}}$ и $\text{Ti} - \text{C}_{\text{гр}} - \text{B}$ будут определяться тепловыделением в первом случае реакции $\text{Ti} + \text{C}$, во втором — $\text{Ti} + 2\text{B}$.

На рис. 4 представлены зависимости скоростей горения систем: 1 — $\text{Ti} - \text{C} - \text{B}$, 2 — $\text{Ti} - \text{C} - \text{B}_{\text{кр}}$, 3 — $\text{Ti} - \text{C}_{\text{гр}} - \text{B}$ от состава конечного продукта. В области I наблюдается значительное отличие скоростей горения систем $\text{Ti} - \text{C} - \text{B}$ и $\text{Ti} - \text{C} - \text{B}_{\text{кр}}$. Этот факт свидетельствует о том, что в случае использования В движение фронта горения обеспечивается суммарным тепловыделением при протекании реакции образования TiC и TiB_2 . Исключив одну из реакций введением $\text{B}_{\text{кр}}$, тепловыделение в системе уменьшается, в результате чего наблюдается понижение скорости горения.

В области II (см. рис. 4) замена сажи на графит не привела к заметному различию в скоростях горения систем $\text{Ti} - \text{C} - \text{B}$ и $\text{Ti} - \text{C}_{\text{гр}} - \text{B}$. Это означает, что скорость распространения волны горения обусловлена только тепловыделением реакции $\text{Ti} + 2\text{B}$. В этом случае реакция $\text{Ti} + \text{C}$ протекает в стадии догорания, поэтому исходные компоненты этой реакции являются инертными при взаимодействии Ti и B .

Обнаруженная стадийность образования конечного продукта в области II не является следствием последовательного протекания реакций. Это подтверждается результатами следующего эксперимента. Рассматривали возможность образования TiC или TiB_2 в условиях, когда один из них является промежуточным продуктом для образования другого. В результате протекания реакций



оказалось, что при T_r TiB_2 устойчив в присутствии свободного С, а свободный В взаимодействует с TiC с образованием TiB_2 и свободного С. Полученные данные указывают на возможность стадийного образования TiB_2 через промежуточный продукт TiC . В этом случае скорость горения определялась бы тепловыделением реакции $\text{Ti} + \text{C}$, однако выше было показано, что скорость горения в области I зависит от тепловыделения обеих реакций.

Разделение реакций в пространстве при горении составов в области II, по-видимому, связано с высокой скоростью взаимодействия Ti и B . В пользу этого свидетельствуют данные химического анализа продуктов горения состава, приготовленного так, чтобы Ti хватило на образование TiB_2 или TiC . Оказалось, что независимо от степени разбавления в продуктах горения содержится TiB_2 (~75%), TiC (~15%), остальное — свободные В и С.

Авторы благодарят А. С. Штейнберга за обсуждение работы и ценные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Акопян, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3, 70.
2. Н. Н. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение гетерогенных конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
3. С. С. Орданьян, В. Н. Унрод, А. И. Августеник. Порошковая металлургия, 1975, 9, 40.
4. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В кн.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.
5. У. Д. Верятин, В. П. Машпирев, Н. Г. Рябцев и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965.
6. П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972.

УДК 546

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ ПРИ СИНТЕЗЕ КАРБИДА ТИТАНА

В. М. Маслов, С. С. Мамян, С. И. Воюев
(Черноголовка)

Известно, что свойства материалов зачастую определяются их чистотой, наличием в них определенных примесей. К примеру, нежелательными примесями в карбиде титана являются свободный углерод и кислород. Как показывает практика, при синтезе карбида титана методом СВС содержание этих примесей в продукте зависит от условий проведения СВС-процесса.

В данной работе исследовалось взаимодействие углерода с примесным кислородом при горении смесей титана с сажей и влияние этого взаимодействия на изменение концентрации кислорода и свободного углерода в карбиде титана. По методике [1] проведен термодинамический анализ реакции. В расчете менялись следующие параметры:

- 1) концентрация кислорода в исходной шихте, при этом предполагалось, что кислород находится в виде окисной пленки (TiO_2) на частицах титана;
- 2) концентрация углерода в исходной шихте;
- 3) давление газа при проведении процесса;
- 4) температура процесса.

Т а б л и ц а 1

Равновесный состав продуктов горения в зависимости от концентрации TiO_2 в шихте и давления процесса. Реакция $\text{Ti} + \text{C} + x(\text{TiO}_2) \rightarrow \text{продукты сгорания}$

p, атм	TiO_2 , %	T_r , К	Продукты сгорания, %							
			TiC	TiO	Ti ₂ O ₃	Ti	CO(r)	TiO(r)	Ti(r)	CO ₂ (r)
0,01	10	2529	84,9	9,98	—	—	2,27	0,84	1,9	—
	8	2542	87,2	6,86	—	—	2,15	1,03	2,77	—
	5	2546	89,6	1,27	—	2,23	2,42	1,19	3,28	—
	4	2561	90,8	—	—	1,94	2,31	1,12	3,8	—
	0,5	3228	98,1	—	—	—	0,35	—	1,43	0,04
1,0	10	2837	86,1	12,0	—	—	1,7	0,05	0,03	—
	5	3096	92,8	5,7	—	—	1,37	0,1	0,1	—
	2	3143	95,5	0,5	—	2,1	1,1	0,47	0,63	—
	1	3235	97,4	—	—	0,97	0,63	0,16	0,83	—
	0,5	3290	98,6	—	—	0,12	0,31	0,08	0,09	—
10,0	10	3022	88,4	0,21	10,7	—	0,64	—	—	—
	8	3044	89,8	4,6	4,6	—	0,9	0,01	—	—
	5	3147	93,0	6,12	—	—	0,81	0,02	0,01	—
	2	3290	97,1	2,5	—	—	0,29	0,02	0,04	—
	0,5	3290	99,0	0,6	—	0,21	0,09	0,02	0,05	—