

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	—

Таблица 2

Равновесный состав продуктов горения в зависимости от содержания избыточного углерода в шихте. Реакция $Ti + C + x(TiO_2) + \Delta C \rightarrow \text{продукты сгорания}$

Ti:C	TiO ₂ , %	T _г , К	Продукты сгорания, %					
			TiC	TiO	C	CO(г)	TiO(г)	Ti(г)
79,2 : 20,8 ΔC = 1	2	3237	98,5	—	0,04	1,4	—	—
	3	3102	96,9	0,46	—	1,77	0,29	0,49
	4	3064	95,7	1,82	—	1,9	0,24	0,35
	5	3020	94,4	3,14	—	2,04	0,19	0,23
78,4 : 21,6 ΔC = 2	1	3264	97,8	—	1,5	0,7	—	—
	2	3187	96,5	—	1,04	1,4	—	—
	3	3110	96,3	—	0,6	2,1	—	—
	4	3033	96,0	—	0,14	2,81	—	—
	5	2940	94,9	0,57	—	3,18	0,16	0,14
77,7 : 22,3 ΔC = 3	1	3222	96,9	—	2,36	0,7	—	—
	2	3147	96,7	—	1,91	1,4	—	—
	3	3072	96,4	—	1,46	2,1	—	—
	4	2995	96,2	—	1,0	2,81	—	—
	5	2916	95,9	—	0,56	3,51	—	—

В табл. 1 ($p = 0,01$ атм) приведены результаты расчета равновесных концентраций продукта в зависимости от содержания двуокиси титана в исходной шихте. Соотношение Ti : C — стехиометрическое, содержание TiO₂ — сверхстехиометрическое, давление аргона — атмосферное. Как видно из таблицы, при максимальной температуре горения в продукте появляются окись углерода и моноокись титана, которая находится как в конденсированной, так и в газовой фазах. Если в исходных продуктах концентрация TiO₂ достаточно велика (10% по массе), то основная доля кислорода в продукте сгорания остается в конденсированной фазе в виде TiO. С уменьшением концентрации TiO₂ в шихте (и повышением температуры горения) доля газообразной моноокиси титана по отношению к конденсированной увеличивается, и при концентрации TiO₂, равной 1—2%, в карбиде титана кислород отсутствует. Свободный углерод отсутствует во всех случаях.

В табл. 2 приведены результаты расчета равновесных концентраций продуктов горения в зависимости от избытка углерода в шихте по отношению к стехиометрическому составу. Видно, что с увеличением концентрации избыточного углерода восстановительный процесс усиливается и при избытке ΔC = 3% в конденсированном продукте кислород отсутствует даже в случае содержания в исходной шихте пяти процентов двуокиси титана, однако применение избыточного углерода приводит к появлению его в карбиде титана в свободном виде.

Одним из основных параметров, влияющих на протекание реакций в газовой фазе, является рабочее давление процесса. Как показал термодинамический расчет (см. табл. 1), уменьшение давления аргона при горении титана с сажей приводит к увеличению концентрации газообразных продуктов реакции, т. е. к более сильному восстановлению кислородсодержащих компонентов. Так, при уменьшении рабочего давления с 1 до 0,01 атм концентрация раскисленной двуокиси титана увеличивается с 1—2 до 4—5%. Рост давления процесса приводит к обратным результатам и появлению в карбиде титана полусторной окиси титана (Ti₂O₃).

При термодинамических расчетах определяется равновесное состояние продуктов реакции при определенной температуре (в нашем случае при максимальной температуре горения смеси титана с сажей). В реальных условиях при достижении максимальной температуры горения взаимодействие реагентов не прекращается, оно продолжается при остыв-

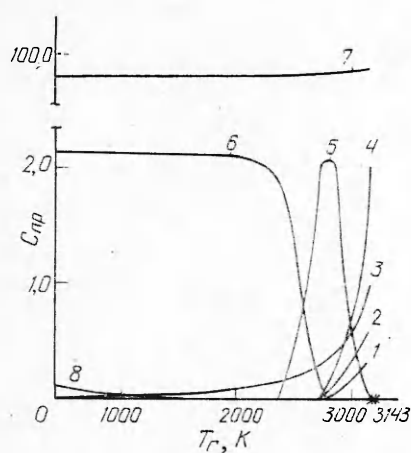


Рис. 1. Изменение состава продуктов горения по мере охлаждения.
1 — $\text{TiO}(\text{r})$; 2 — $\text{Ti}(\text{r})$; 3 — $\text{CO}(\text{r})$; 4 — Ti ; 5 — TiO ; 6 — Ti_2O_3 ; 7 — TiC ; 8 — C .

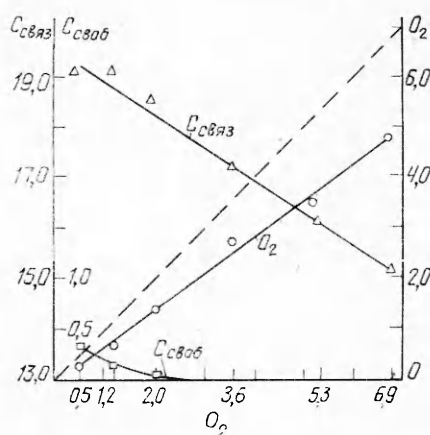


Рис. 2. Содержание кислорода, связанного и свободного углерода в карбиде титана в зависимости от концентрации кислорода в титане.

вании продуктов и каждой температуре отвечает определенная равновесная концентрация продуктов.

На рис. 1 приведены результаты расчета равновесных концентраций продукта по мере его охлаждения. Видно, что при $T_{\text{max}} = 3143$ К в конденсированном продукте кислород отсутствует, а с понижением температуры равновесие смещается в сторону уменьшения концентрации CO и $\text{TiO}(\text{r})$ и появляются конденсированные фазы TiO и Ti_2O_3 .

В работе проведено экспериментальное исследование горения титана с сажей. Для этого использовались порошки титана с различным содержанием кислорода, которые перемешивались с сажей в металлических барабанах в течение 40 ч. Смеси в виде плотно утрамбованной засыпки или таблеток диаметром 100 мм сжигались в реакторе СВС-20 в среде аргона. Полученный продукт анализировался с помощью химического и рентгенофазового анализа (пробы отбирались в центральной части блоков).

На рис. 2 показано влияние примесного кислорода на химический состав карбида титана. Видно, что в процессе горения количество кислорода в продукте уменьшается и разница между начальным и конечным содержанием тем больше, чем больше исходное содержание кислорода. Изменение концентрации кислорода влечет за собой и изменение концентрации связанного углерода, причем суммарное содержание кислорода и связанного углерода всегда близко к стехиометрическому составу соединения $\text{TiC}_x\text{O}_{1-x}$ (образование оксикарбида титана подтверждается данными рентгенофазового анализа). Качественно эксперимент подтверждает результаты термодинамического расчета.

С увеличением концентрации избыточного углерода в шихте (рис. 3) количество связанного и свободного углерода в карбиде титана растет, а концентрация кислорода уменьшается, что качественно согласуется с результатами расчета.

В условиях проведения экспериментов представлялось возможным исследовать влияние температуры горения на восстановительный процесс и соответственно на состав продукта горения. Для этого исходную шихту разбавляли карбидом титана, тем самым меняя максимальную температуру горения. В опытах использовали порошки титана и карбида титана с одинаковым и небольшим содержанием кислорода ($\sim 0,45\%$). Как видно из рис. 4, при малых концентрациях разбавителя (10%) наблюдается довольно сильное раскисление продукта, а с увеличением концентрации разбавителя содержание кислорода в карбиде титана растет и сравнивается с исходным. Содержание связанного углерода соответственно уменьшается.

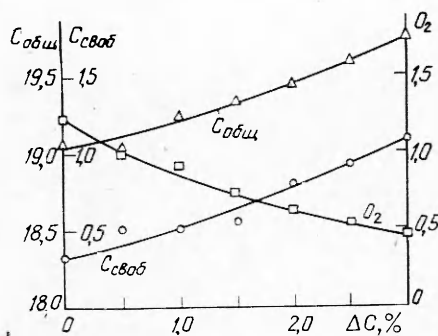


Рис. 3. Содержание кислорода, связанного и свободного углерода в карбиде титана в зависимости от избытка углерода в шихте.

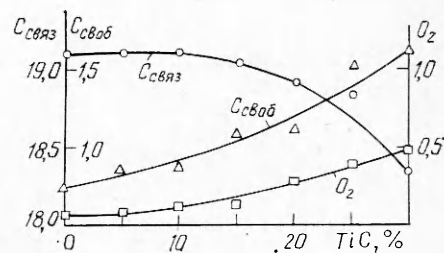


Рис. 4. Влияние разбавления шихты карбидом титана (изменение T_{max}) на состав продукта.

Окислительно-восстановительный процесс хорошо иллюстрируется результатами анализа проб, взятых из центральных и периферийных участков сгоревшего блока. На рис. 5, а схематично показан реактор и места отбора проб в нем. Видно, что в центре по всей длине блока (точки 3, 7, 11) содержание кислорода минимальное, в то время как на его поверхности, где из-за теплопотерь температура горения ниже, чем в центре, количество кислорода значительно больше исходного, равного 0,21%. Толщина наиболее окисленного слоя (с учетом ошибки при отборе проб) составляет 2—5 мм. Таким образом, в процессе горения происходит уменьшение концентрации кислорода в основном блоке и увеличение ее в поверхностном слое (рис. 5, в). В зависимости от изменения содержания кислорода в продукте меняется и содержание связанного и свободного углерода (табл. 3).

Для того чтобы уменьшить теплопотери и улучшить условия отвода газообразных продуктов реакции из реактора, условия проведения опытов были изменены. Из шихты прессовали таблетки диаметром 100 мм, которые помещали в реактор, как это показано на рис. 5, б, и сжигали. Анализ проб, взятых из различных точек сгоревших таблеток, показал, что существенных отличий в составах продуктов, полученных двумя способами, не наблюдается (см. табл. 3).

Анализируя полученные результаты, можно сделать следующие выводы:

1) при горении титана с сажей наряду с основной реакцией может идти взаимодействие углерода с примесным кислородом, вклад которого зависит от таких параметров, как концентрация кислорода, температура и давление процесса;

2) в зависимости от протекания окислительно-восстановительной реакции меняется содержание растворенного кислорода в карбиде титана и соответственно содержание связанного и свободного углерода;

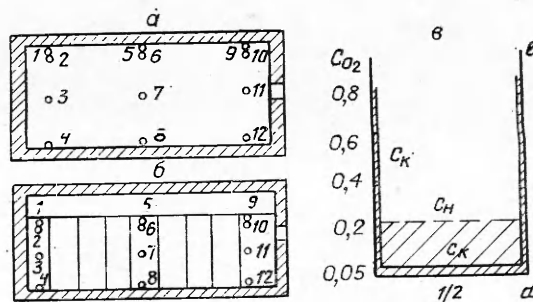


Рис. 5. Изменение концентрации кислорода по диаметру блока в процессе горения.

Т а б л и ц а 3

Изменение концентрации кислорода по диаметру блока (рис. 5)

Реактор	Примесь	Точка											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
а	O ₂	0,64	0,1	0,04	0,7	0,4	0,2	0,05	0,9	0,7	0,1	0,07	0,6
	C _{общ}	—	—	—	—	20,3	19,9	19,5	20	—	—	—	—
	C _{своб}	—	—	—	—	1,8	0,7	0	2,3	—	—	—	—
б	O ₂	1,1	0,2	0,05	0,5	0,9	0,2	0,06	0,45	0,75	0,15	0,05	0,46
	C _{общ}	—	—	—	—	19,9	19,8	19,4	20,1	—	—	—	—
	C _{своб}	—	—	—	—	1,5	0,5	0,1	2,0	—	—	—	—

3) перераспределение кислорода по горящему блоку происходит за счет фильтрации газообразных СО и TiO из центра к поверхности блока и из-за температурного градиента по диаметру образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Мамян, А. Г. Мержанов. Термодинамический анализ возможности получения нитридов и карбидов титана, циркония и тантала из оксидов в режиме горения. Препринт ИХФ АН СССР, Черноголовка, 1978.

УДК 533.6.011.72

ОСЛАБЛЕНИЕ ВОЗДУШНОЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ
ПЕРФОРИРОВАННЫМИ ПРЕГРАДАМИ

В. Е. Клаповский, В. Н. Минеев, Г. С. Григорьев,
В. Ю. Вершинин, А. Ю. Логвенков
(Москва)

Одним из путей ослабления воздушной УВ является использование перфорированной защиты [1]. Параметры воздушной ударной волны (ВУВ) за перфорированной преградой в виде стального листа с отверстиями определяются амплитудой падающей ВУВ и коэффициентом перфорации листа.

Целью настоящей работы является изучение влияния структуры перфорированной защиты на запреградное действие ВУВ. Приводятся примеры использования результатов работы для построения испытательных камер.

Изучение степени ослабления ВУВ проведено на преградах двух типов (рис. 1). Первый тип характеризуется только периодическим разворотом на 90° воздушного потока (рис. 1, а), второй — периодическим сжатием и расширением воздушного потока при прохождении ВУВ преграды (рис. 1, б). Преграды выполнялись из стального уголка № 2. Размеры преград исключали влияние краевых эффектов. Параметры падающей и прошедшей через преграду ВУВ измеряли соответственно на расстоянии 40 и 100 мм от преграды. Степень ослабления амплитуды ВУВ K определяли в соответствии с работой [1].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что при энерговыделении 2,12 МДж (расстояние до преграды 1 м) преграда с поворотами более эффективна ($K = 4,41 \pm 1,17$) в сравнении с преградой второго типа ($K = 2,84 \pm 0,49$). Результаты этих исследований позволили впервые спроектировать два типа цилиндрических испытательных камер с открытым верхом. Структура стен камер приведена на рис. 2. Высота камер равнялась их диаметру. Источник ВУВ помещался в геометрическом центре камер.