

АДИАБАТИЧЕСКИЙ РАЗОГРЕВ В СИСТЕМЕ ТИТАН — УГЛЕРОД

Е. А. Некрасов, В. К. Смоляков, Ю. М. Максимов

(Томск)

В практике получения тугоплавких соединений методом СВС [1] важно значение неизотермических законов взаимодействия исходных компонентов. Простейшей математической задачей, позволяющей при известном механизме реакции теоретически исследовать закономерности взаимодействия, является задача об адиабатическом разогреве.

В настоящей работе анализируется адиабатический разогрев частиц (нитей) титана, покрытых слоем углерода. Цель работы — определение ведущей стадии процесса химического реагирования титана с углеродом в условиях лимитирующего действия диффузии углерода к поверхности раздела фаз.

Уравнение теплового баланса, определяющее температуру реагирующей системы с учетом плавления металла, можно записать в виде, аналогичном [2, 3]

$$c_V V \cdot dT/dt = \Phi - AL\rho_m V_m \cdot d\eta/dt, \quad (1)$$

где $d\eta/dt = \Phi/(L\rho_m V_m)$, $\eta = 0$ при $T < T_{\text{пм}}$.

Начальное условие: $t = 0$, $T = T_0$. Обозначения: c_V — теплоемкость единицы объема; T_0 , T — начальная и текущая температуры; t — время; V — объем частицы; V_m — объем металла к моменту достижения его температуры плавления $T_{\text{пм}}$; ρ_m , L , η — соответственно плотность, теплота плавления и доля расплавившегося металла; $A = 1$ при $T = T_{\text{пм}}$, $A = 0$ при $T \neq T_{\text{пм}}$; Φ — функция тепловыделения.

Полагая, что взаимодействие углерода с титаном может описываться на основе представлений реакционной диффузии и определяться фазовой диаграммой системы Ti — C (рис. 1) [4, 5], можно записать для скорости тепловыделения¹ в интервале $T_0 \leq T \leq T_{\text{э}2}$

$$\Phi = \begin{cases} Q_1 P_1 S_1, & T_0 \leq T < T_{\text{э}1}, \\ Q_1 P_1 S_1 + (Q_2 - Q_1) P_2 S_2, & T \geq T_{\text{э}1}, \end{cases} \quad (2)$$

где $Q_{1,2}$ — тепловые эффекты образования карбида титана и растворения углерода в жидкости в расчете на единицу массы углерода; $P_{1,2}$ — потоки углерода через движущиеся поверхности раздела фаз углерод — карбид (S_1) и карбид — раствор (S_2) находятся из решения соответствующей диффузионной задачи.

Схематическое изображение профилей концентрации углерода в частице, соответствующих определенным изотермическим сечениям фазовой диаграммы из рассматриваемого температурного интервала, показано на рис. 2. Из рис. 2 и выражения (2) видно, что в ходе взаимодействия при $T = T_{\text{э}1}$ может происходить изменение кинетики тепловыделения в результате появления новой фазы — эвтектики, переходящей с ростом температуры в жидкий рас-

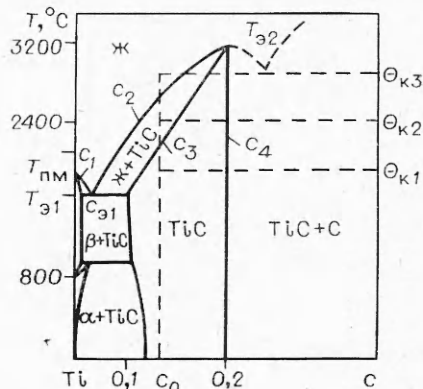


Рис. 1.

¹ Образование твердых растворов не учитывается ввиду незначительной растворимости углерода в титане (см. рис. 1).

твор углерода в титане. Будет ли переход углерода из карбида в раствор сопровождаться выделением или поглощением тепла, зависит от знака разности $Q_2 - Q_1$. В случае $Q_2 = Q_1$ процесс растворения термонейтрален.

Диффузионная задача в предположении постоянства объема частиц имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{n}{x} \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad x_1(t) \leq x \leq x_2(t), \quad (3)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_2 \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{n}{x} \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad x_2(t) \leq x \leq x_3(t), \quad (4)$$

$t = 0$: $x_1 = x_2 = x_3 = r_0$, $c(x) = e(x - r_0)$ — единичная функция,

$$T < T_{\text{эл}} \begin{cases} x_1 = x_2, x < x_2: c = 0, \\ x = x_2: c = c_3, c_3 \frac{dx_2}{dt} = -D_2 \frac{\partial c(x_2 + 0, t)}{\partial x}, \\ x = x_3: c = c_4, (1 - c_4) \frac{dx_3}{dt} = D_2 \frac{\partial c(x_3 - 0, t)}{\partial x}, \end{cases} \quad (5)$$

$$T \geq T_{\text{эл}} \begin{cases} x = x_1: c = c_1, c_1 \frac{dx_1}{dt} = -D_1 \frac{\partial c(x_1 + 0, t)}{\partial x}, \\ x = x_2 - 0: c = c_2, x = x_2 + 0: c = c_3, \\ (c_3 - c_2) \frac{dx_2}{dt} = -D_2 \frac{\partial c(x_2 + 0, t)}{\partial x} + D_1 \frac{\partial c(x_2 - 0, t)}{\partial x}, \\ x = x_3: c = c_4, (1 - c_4) \frac{dx_3}{dt} = D_2 \frac{\partial c(x_3 - 0, t)}{\partial x}. \end{cases} \quad (6)$$

Здесь c — эффективная массовая концентрация углерода в фазах, учитывающая стефановский поток и связанная с истинной (a) соотношением: $c = (1 + \delta)a / (1 + \delta a)$, где $\delta = (\rho_m - \rho_c) / \rho_c$ [6]; r_0 — радиус частицы металла, связанный с общим радиусом R_0 равенством $(1 - c_0) R_0^{n+1} = r_0^{n+1}$; c_0 — исходное соотношение компонентов; ρ_c — плотность углерода; x — координата, x_1, x_2, x_3 — координаты границ раздела фаз титан — эвтектика (x_1), эвтектика — карбид титана (x_2), карбид титана — углерод (x_3) (см. рис. 2); $D_i = D_{i0} \exp(-E_i/RT)$, D_{i0} , E_i — коэффициенты диффузии, предэкспоненты и энергии активации диффузии углерода в растворе ($i = 1$) и слое TiC ($i = 2$); R — газовая постоянная; c_i — эффективные концентрации границ областей гомогенности эвтектики ($i = 1, 2$) и карбида титана ($i = 3, 4$); $n = 1, 2$ — соответственно для цилиндрического и сферически-симметричного случаев.

Потоки углерода $P_{1,2}$ через движущиеся поверхности раздела фаз (в направлении x) определяются выражениями

$$P_1 = \rho_c \left(D_2 \frac{\partial c}{\partial x} + c_4 \frac{dx_3}{dt} \right)_{x_3}, \quad P_2 = \rho_c \left(D_1 \frac{\partial c}{\partial x} + c_2 \frac{dx_2}{dt} \right)_{x_2}. \quad (7)$$

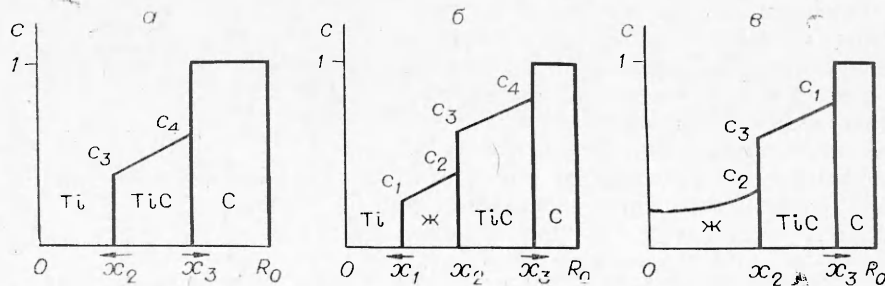


Рис. 2.

Интегрируя (4) в пределах межфазных границ с учетом (6) и (7), запишем окончательное выражение для скорости тепловыделения:

$$\Phi = \begin{cases} 2\pi\pi Q_1 \rho_C x_3^2 \frac{dx_3}{dt}, & T < T_{\text{в1}}, \\ 2\pi\pi Q_1 \rho_C x_3^2 \frac{dx_3}{dt} + 2\pi\pi \rho_C (Q_2 - Q_1) \frac{d}{dt} \int_{x_1}^{x_2} c(x) x^n dx, & T \geq T_{\text{в1}}. \end{cases} \quad (8)$$

Задача (1)–(8) решалась численно на ЭВМ в безразмерных переменных: $\tau = t/t_0$, $t_0 = R_0^2/D_2(T_0)$, $\xi = x/R_0$, $\xi_i = x_i/R_0$, $\theta = \frac{E_2}{RT_0^2}(T - T_0)$,

$D_1(\theta) = \exp[\sigma\theta/(1 + \beta\theta)]$, $D_2(\theta) = \exp[\theta/(1 + \beta\theta)]$ по методике, описанной в [7]. Параметры задачи: $\beta = RT_0/E_2$, $q = (Q_2 - Q_1)/Q_1$, $\gamma = RT_0^2 c_V / E_2 Q_1 \rho_C$, $\varepsilon = D_1(T_0)/D_2(T_0)$,

$$\nu = \rho_M E_2 L / RT_0^2 c_V, \quad \sigma = E_1/E_2, \quad \theta_{\text{в1}} = E_2/RT_0^2 \cdot (T_{\text{в1}} - T_0).$$

В расчетах использовались следующие значения параметров: $\varepsilon = 10 \div 500$, $\sigma = 0,1 \div 0,5$, $\nu = 1 \div 5$; $\delta = 1$, $q = -1 \div +1$, $\gamma = 0,1 \div 0,02$, $\beta = 0,04 \div 0,08$, $n = 2$, $c_{\text{в1}} = 0,02$, $c_3(\theta_{\text{в1}}) = 0,198$, $c_4 = 0,33$, $c_0 = 0,23 \div 0,33$. Линии фазовой диаграммы аппроксимировались прямыми

$$c_1 = c_{\text{в1}} - \frac{c_{\text{в1}}}{\theta_{\text{пм}} - \theta_{\text{в1}}} (\theta - \theta_{\text{в1}}), \quad \theta_{\text{в1}} \leq \theta \leq \theta_{\text{пм}},$$

$$c_2 = c_{\text{в1}} + \frac{c_4 - c_{\text{в1}}}{\theta_{\text{п}} - \theta_{\text{в1}}} (\theta - \theta_{\text{в1}}), \quad \theta_{\text{в1}} \leq \theta \leq \theta_{\text{п}},$$

$$c_3 = \begin{cases} 0,198, & \theta \leq \theta_{\text{в1}}, \\ c_3(\theta_{\text{в1}}) + \frac{c_4 - c_3(\theta_{\text{в1}})}{\theta_{\text{п}} - \theta_{\text{в1}}} (\theta - \theta_{\text{в1}}), & \theta_{\text{в1}} \leq \theta \leq \theta_{\text{п}}, \end{cases}$$

$$c_4 = 0,33, \quad \theta \leq \theta_{\text{п}},$$

где $\theta_{\text{п}}$ — температура плавления продукта.

Как следует из фазовой диаграммы (см. рис. 1), при достижении температуры плавления титана $\theta_{\text{пм}}$ величина c_1 обращается в нуль и эвтектика переходит в раствор углерода в жидком титане; первое граничное условие в (6) заменяется условием $(\partial c/\partial \xi)_0 = 0$. Таким же условием заменяются граничные условия при $\xi = \xi_{2,3}$ в момент, когда какая-либо из этих границ достигает центра частицы ($\xi = 0$) или внешней поверхности углеродного покрытия ($\xi = 1$). Координата $\xi_3(\tau)$ всегда возрастает от начального значения ξ_0 до единицы в момент израсходования свободного углерода. Конечное положение $\xi_{2\text{к}}$ координаты $\xi_2(\tau)$ может изменяться от 0 до 1 в зависимости от исходного соотношения компонентов и конечной температуры процесса $\theta_{\text{к}}$.

В общем случае, одному соотношению исходных компонентов, рассчитанному на образование карбида титана состава c_0 , могут отвечать три различных состояния конечного продукта (три различных положения границы $\xi_{2\text{к}}$) (см. рис. 1):

1) конечная температура процесса $\theta_{\text{к1}}$ лежит внутри области гомогенности TiC. Конечный продукт представляет собой карбид титана заданного состава ($\xi_{2\text{к}} = 0$);

2) $\theta_{\text{к2}}$ находится в двухфазной области диаграммы состояния. Продукт взаимодействия состоит из карбида титана и жидкого раствора ($0 < \xi_{2\text{к}} < 1$). Содержание углерода в карбиде соответствует нижней границе области гомогенности $c_3(\theta_{\text{к2}}) > c_0$. Состав жидкого раствора определяется концентрацией углерода в точке ликвидуса $c_2(\theta_{\text{к2}})$. Формирование кар-

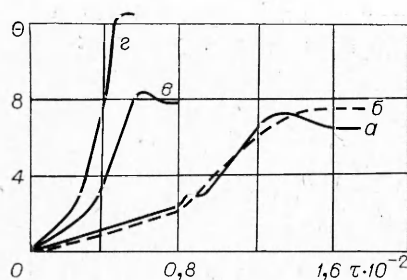


Рис. 3.

рование карбида титана происходит так же, как и во втором случае, при остывании системы.

Выражение для конечных температур процесса $\Theta_{к1}$, соответствующих рассмотренным случаям, можно получить, проинтегрировав уравнение теплового баланса от 0 до ∞

$$\begin{aligned}\Theta_{к1} &= \Theta_0 + \frac{c_0}{\gamma}, \\ \Theta_{к2} &= \Theta_0 + \frac{c_0 + qc_2 \frac{c_3 - c_0}{c_2 - c_0}}{\gamma}, \\ \Theta_{к3} &= \Theta_0 + \frac{c_0(1+q)}{\gamma}.\end{aligned}\quad (9)$$

Как видно из (9), различные $\Theta_{к1}$, а следовательно, и различные состояния конечного продукта могут быть получены путем подогрева, разбавления исходной смеси или изменением начального соотношения компонентов.

На рис. 3—5 приведены типичные зависимости температуры, положения межфазных границ и скорости тепловыделения $\varphi = \Phi_1 + \Phi_2$ ($\Phi_{1,2}$ — соответственно скорости тепловыделения в процессах образования карбида и растворения углерода в жидкости) от времени для трех различных состояний конечного продукта при $q = 0,5$, $\Theta_0 = 15,1$, $\Theta_{пм} = 2,65$, $\Theta_{с1} = 2,5$, $\nu = 3$, $\Theta_0 = 0$, $\beta = 0,08$, $\sigma = 0,3$; a — карбид, $c_0 = 0,275$, $\gamma^{-1} = 24$, $\varepsilon = 10$; b — карбид, $c_0 = 0,33$, $\gamma^{-1} = 24$, $\varepsilon = 100$; c — двухфазный продукт, $c_0 = 0,225$, $\gamma^{-1} = 33$, $\varepsilon = 100$; z — раствор углерода в жидком титане, $c_0 = 0,225$, $\gamma^{-1} = 40$, $\varepsilon = 100$.

1. Конечный продукт — карбид титана TiC_y ($\Theta_{к1} = \Theta_{к1}$). Температура, развиваемая в ходе разогрева смеси состава $c_0 = 0,275$ ($\text{TiC}_{0,76}$), может превышать конечную термодинамическую температуру процесса $\Theta_{к1}$ (см. рис. 3, a). Максимум температуры и скорости тепловыделения φ , как следует из сравнения рис. 3, a с рис. 4, a , 5, a , достигается в момент израсходования свободного углерода. Ведущей стадией процесса, дающей основной вклад в тепловыделение, является реакция образования карбида титана Φ_1 (см. рис. 5, a). После расхода свободного углерода эта реакция прекращается, а образование $\text{TiC}_{0,76}$ на заключительных этапах взаимодействия происходит из промежуточного продукта — жидкого раствора (см. рис. 4, a) с поглощением тепла (отрицательные значения φ на рис. 5, a). Поэтому температура в ходе разогрева, проходя через максимум, уменьшается и стремится к своему термодинамическому значению $\Theta_{к1}$.

В случае стехиометрического соотношения компонентов ($c_0 = 0,33$) израсходование свободного углерода происходит при температуре $\Theta_{к1}$ (см. рис. 3, b , 4, b). Скорость тепловыделения (см. рис. 5, b) всюду положительна, поскольку исчезновение промежуточного продукта — раствора —

бида титана заданного состава c_0 происходит после окончания процесса в результате кристаллизации раствора при его остывании и перераспределении углерода между кристаллизующейся и ранее образовавшейся карбидными фазами;

3) $\Theta_{к3}$ находится выше линии ликвидуса $c_2(\Theta)$. Продукт взаимодействия — жидкий раствор, состав которого равен исходному соотношению компонентов ($\xi_{2\infty} = 1$). Окончательное форми-

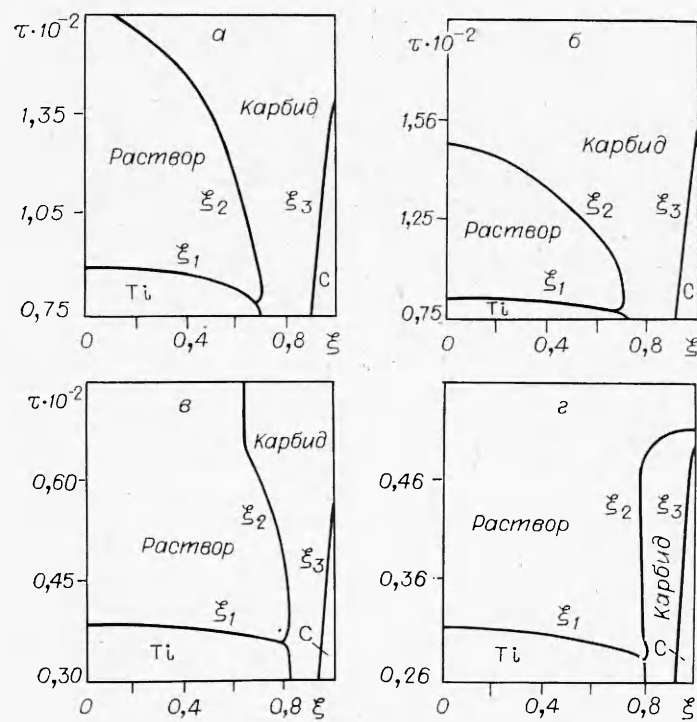


Рис. 4.

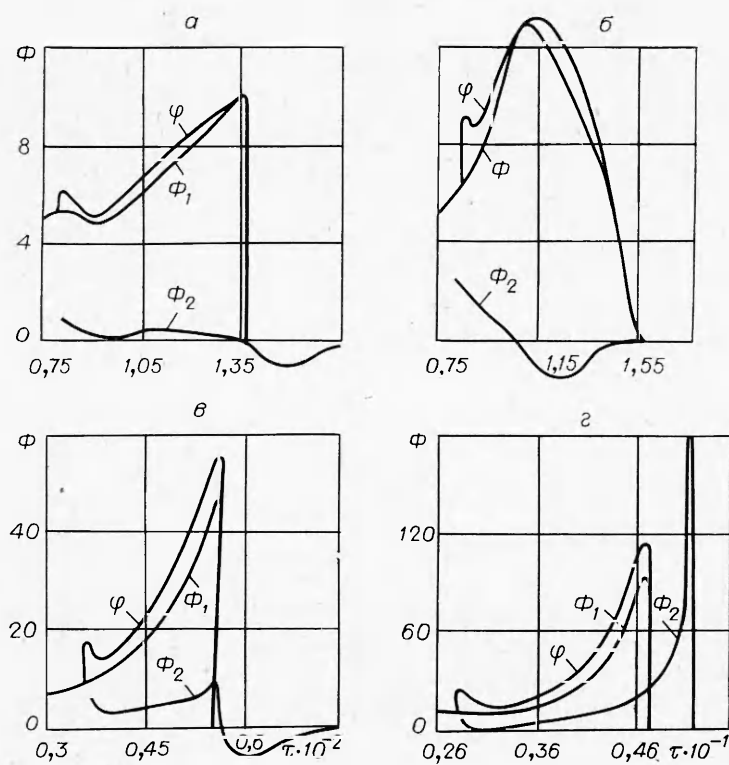


Рис. 5.

происходит раньше, чем израсходуется свободный углерод (см. рис. 4, б). Ведущая роль в тепловыделении по-прежнему принадлежит реакции образования карбида титана Φ_1 .

2. Двухфазный продукт: карбид титана — жидкий раствор ($\Theta_k = \Theta_{k2}$, исходное соотношение компонентов $c_0 = 0,225$ рассчитано на образование $\text{TiC}_{0,58}$). В ходе разогрева (см. рис. 3, в) вновь наблюдается максимум температуры, достигаемый в момент полного расхода свободного углерода (см. рис. 4, в). После этого начинается процесс выравнивания концентрации углерода в жидком растворе и слое карбида, в ходе которого карбидная фаза образуется из жидкого раствора с поглощением тепла (см. рис. 4, в, 5, в). Конечные значения объемов раствора и карбида соответственно равны 0,28 и 0,72. Состав образовавшегося карбида $c_3(\Theta_{k2}) = 0,257$, что соответствует соединению $\text{TiC}_{0,68}$. Состав жидкого раствора определяется формулой $\text{TiC}_{0,37}$. Основной вклад в тепловыделение дает реакция образования карбида титана (см. рис. 5, в).

Уменьшение параметра γ (т. е. уменьшение степени разбавления исходной смеси) приводит к повышению конечной температуры процесса Θ_{k2} . При этом увеличивается доля жидкого раствора и количество углерода в нем. Состав карбидной фазы также обогащается углеродом, однако доля ее уменьшается, обращаясь в нуль, когда конечная температура пересекает линию ликвидуса и достигает значения Θ_{k3} .

3. Конечный продукт — жидкий раствор ($\Theta_k = \Theta_{k3}$). Образующаяся в ходе взаимодействия карбидная фаза является промежуточным продуктом, исчезающим в момент окончания процесса (см. рис. 3, г, 4, г). В экспериментах по воспламенению титановых нитей, покрытых тонким слоем сажи, этот случай приводил к нарушению их целостности [8]. В процессе образования раствора происходит смена ведущей стадии (см. рис. 5, г). После расхода свободного углерода скорость тепловыделения определяется растворением промежуточного продукта — карбида — в жидком титане. Максимум скорости тепловыделения от растворения Φ_2 значительно превышает максимум функции Φ_1 .

Как видно из рис. 5, для $q > 0$ переход через точку плавления эвтектики Θ_{e1} сопровождается скачкообразным увеличением суммарной скорости тепловыделения ϕ в результате появления дополнительного источника тепла Φ_2 . Монотонное увеличение скорости тепловыделения от образования карбида Φ_1 может смениться ее уменьшением вследствие изотермического торможения реакции слоем карбида. Так происходит, если к моменту достижения $\Theta_{пл}$ металл не успел полностью раствориться в эвтектике (см. рис. 5, а). Наличие изотермического участка (см. рис. 3, а) определяется диффузионными параметрами ϵ , σ , степенью теплонакопления γ и соотношением между теплотами образования каждой из фаз q . При достаточно больших q и γ^{-1} реагирующая система быстро разогревается от Θ_{a1} до $\Theta_{пл}$, поэтому металл при малых ϵ и σ не успевает раствориться в эвтектике. Так, для $\epsilon/\delta = 10/0,3$ нерастворившийся титан остается при $q > 0,2$, а для $\epsilon/\delta = 100/0,3$ при $q > 0,7$.

Влияние знака q на закономерности взаимодействия видно из сравнения рис. 4, а, 5, а с рис. 6, а, б, на котором представлены зависимости $\Phi_i(\tau)$ и $\xi_i(\tau)$ для $q = -0,7$. После плавления эвтектики происходит скачкообразное уменьшение скорости тепловыделения ввиду того, что образование жидкого раствора ($q < 0$) сопровождается поглощением тепла. По этой же причине основной вклад в тепловыделение дает реакция образования карбида титана. Образование конечного продукта на завершающих этапах сопровождается (в отличие от случая $q < 0$) выделением тепла, когда конечный продукт — карбид титана, и поглощением его, если конечный продукт — жидкий раствор. В результате максимум на кривых типа рис. 3, а, в исчезает, появляясь на кривой рис. 3, г.

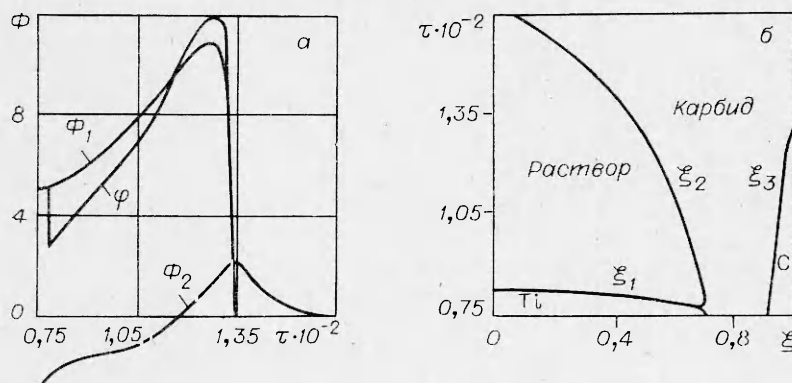


Рис. 6.

Таким образом, из полученных результатов следует вывод о том, что ведущей стадией процесса взаимодействия титана с углеродом (в рамках модели реакционной диффузии) является реакция образования карбида титана. Исключения могут составлять завершающие этапы взаимодействия, на которых скорость тепловыделения определяется реакцией растворения углерода в жидком титане. Окончательное формирование карбида титана как целевого продукта реакции происходит или в процессе химического реагирования, или после его окончания путем кристаллизации и остывающего жидкого раствора.

Поступила в редакцию
12/III 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровицкая, Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
2. Б. П. Хайкин, В. Н.Bloшенко, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1970, 6, 4, 474.
3. С. Л. Харатян, З. Г. Вакина, Ю. М. Григорьев. ФГВ, 1976, 12, 5, 692.
4. И. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакция в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971.
5. В. С. Дергунова, Ю. В. Левинский и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М., Металлургия, 1974.
6. А. П. Алдушин, С. Г. Каспарян, Р. Г. Шкадинский. — В сб.: Горение и взрыв. М., Наука, 1977.
7. Н. И. Добровольский, Б. А. Карташкин и др. — В сб.: Физико-химические исследования в металлургии и металловедении с применением ЭВМ. М., Наука, 1974.
8. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 676.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР И ПОКАЗАТЕЛЯ УСИЛЕНИЯ В ГАЗОДИНАМИЧЕСКОМ СО₂-ЛАЗЕРЕ С ДОБАВКАМИ СО И NO.

1. МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР

В. М. Дорошенко, Н. Н. Кудрявцев, С. С. Новиков
(Москва)

Введение. В рабочей смеси газодинамических СО₂-лазеров (СО₂-ГДЛ), образующейся в результате процессов горения, помимо основных компонентов лазерно-активной среды — молекул СО₂, N₂, Н₂O, могут содер-