

фузии ($a \neq D$). В качестве примера на рис. 5, а приведены профили H в нескольких сечениях обращенного факела для случаев $a < D$ ($Pr=2$; $Sc=0,5$) и $a > D$ ($Pr=0,5$, $Sc=2$) (рис. 5, б). Особенности в распределении H в обоих случаях обусловлены местным перераспределением энергии при $Le \neq 1$. При этом перераспределение энергии влияет как на общий вид профиля энтальпии в области смещения, так и на локальное распределение в узкой зоне горения. При $D > a$ в начальных сечениях факела за счет больших значений коэффициента диффузии реагирующая смесь интенсивно проникает в область, занятую продуктами реакции, и воспламеняется. Тепло, выделяющееся при этом, отводится во внешнюю часть факела менее интенсивно, чем подводится топливо. В результате в приосевой области полная энтальпия имеет максимальное значение, превышающее адиабатическое.

В противоположном случае ($D < a$) имеет место интенсивный отвод тепла в периферийную область, а тепловыделение незначительно, поскольку скорость переноса топливной смеси к оси мала. Следствием этого является наличие минимума энтальпии на оси факела. В обоих случаях с удалением от сопла экстремум в профиле H на оси факела за счет смещения вырождается.

Перераспределение энергии в зоне горения приводит к появлению экстремальных точек на профиле H вблизи фронта пламени. При $a > D$ ($a < D$) полная энтальпия смеси проходит через максимум (минимум) в области свежей смеси и через минимум (максимум) вблизи полного сгорания. Как и ранее, такая закономерность обусловлена различной скоростью переноса топливной смеси и тепла.

*Поступила в редакцию
7/XII 1976*

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Ю. Артюх, Л. А. Вулис, Э. А. Закарин.— В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
2. Б. П. Белоглазов. Докл. АН СССР, 1971, 198.
3. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., «Наука», 1967.
4. Л. А. Вулис. Тепловой режим горения. М.—Л., ГЭИ, 1954.
5. Б. Льюис, Г. Эльбе. Горение, пламя и взрывы в газах. М., «Мир», 1968.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТИТАНА, БОРА И УГЛЕРОДА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

А. Г. Акопян, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская

(Ереван)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1] — один из наиболее простых и удобных методов получения тугоплавких соединений и композиционных материалов в одну технологическую стадию. Эти соединения представляют существенный интерес для высокотемпературной техники. В [2] исследованы самораспространяющиеся процессы в системе металл — углерод — азот и получен ряд трой-

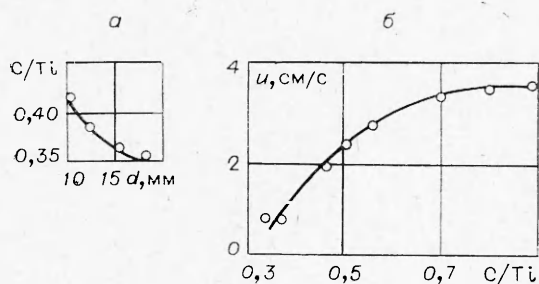


Рис. 1. Зависимость предела горения (а) от диаметра образцов и скорости горения от состава (б) для смеси титан — углерод.

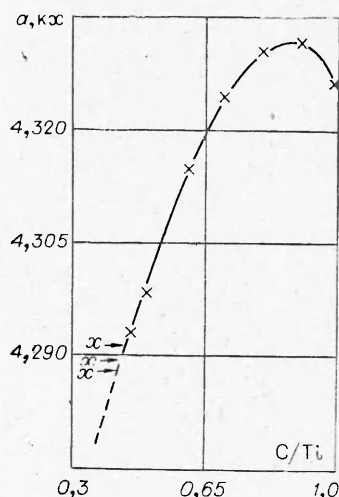


Рис. 2. Зависимость параметра решетки нестехиометрических карбидов от состава.

ных соединений TiC_xN_{1-x} , NbC_xN_{1-x} , ZrC_xN_{1-x} , TaC_xN_{1-x} , где $x < 1$ и др.

Цель данной работы — исследование процессов горения в тройной системе, где оба неметалла — твердые компоненты. Исследована система титан — углерод — бор. Для выяснения процессов, происходящих при горении тройной системы, отдельно исследовано горение бинарных систем титан — углерод и титан — бор.

В качестве исходных материалов использованы полидисперсный порошок титана марки ПТС (МРТУ 14-2-56-66) с содержанием 99,2%, ламповая сажа марки ПМ-15 (ГОСТ 7885-68) с содержанием 99,8% и бор аморфный черный (МРТУ 602-292-64) с содержанием 99,7%.

Порошки смешивались в фарфоровых ступках или барабанах, затем прессовались в цилиндрические таблетки диаметром 12—20 и высотой 20—25 мм и сжигались в бомбе постоянного давления в среде аргона. Относительная плотность исходных образцов $\rho = 0,5$, давление аргона в бомбе 6—7 атм.

Поскольку расчетная адиабатическая температура горения титана с углеродом 3520 К, а титана с бором 3190 К, то можно принять, что синтез в системе Ti—B—C происходит в интервале температур 3190—3520 К. Полученные после горения образцы сохраняли цилиндрическую форму, несколько изменяясь по высоте. Во время синтеза измерялись скорости прохождения фронта горения с помощью фоторегистратора ФР-14. Продукты исследовались с помощью химического и рентгенофазового анализа.

Система Ti—C. Карбид титана TiC получен методом СВС в работе [1]. В данной работе исследовалась возможность получения нестехиометрических карбидов методом СВС. Для нахождения нижнего предела горения системы титан — углерод по составу исследована зависимость его от диаметра образца. Как видно из рис. 1, а, увеличение диаметра образцов не приводит к существенному по-

Таблица 1
Массовое содержание углерода в продуктах системы Ti—C, %

Состав	Расчет	Эксперимент
$TiC_{1,0}$	20,01	19,4*
$TiC_{0,8}$	16,7	16,5**
$TiC_{0,6}$	13,0	12,85
$TiC_{0,5}$	11,1	10,92
$TiC_{0,45}$	10,1	10,0
$TiC_{0,4}$	9,1	8,95
$TiC_{0,35}$	8,05	8,0

* Свободного углерода — 0,02%.
 ** Свободного углерода — 0,014%.

нижению предела горения. Нижний предел горения системы Ti—C соответствует составу Ti—C_{0,35} (массовое содержание 8,05%). Образцы с более низким содержанием углерода не загорались. Зависимость скорости горения смеси титан—углерод от состава, измеренная для таблеток диаметром 12 мм, представлена на рис. 1, б. В табл. 1 приведены данные химического анализа полученных продуктов.

Полученные образцы исследовались рентгенографически. Нестехиометрические соединения на основе Ti—C имеют гранцентрированную кубическую структуру [3]. Параметр решетки карбида уменьшается с понижением содержания углерода в нем (рис. 2). Составы TiC_{1,0}—TiC_{0,5} представляют собой однофазный продукт. На рентгенограммах составов с содержанием углерода ниже TiC_{0,45} появляются линии титана. Из литературных данных известно, что нижний предел области гомогенности находится у состава TiC_{0,47} [3] и TiC_{0,6} [4]. Существенные расхождения литературных данных можно объяснить трудностью получения и гомогенизации нестехиометрических карбидов, свободных от примесей кислорода и азота, которые увеличивают растворимость углерода в карбиде. Кривая зависимости параметра решетки от состава в пределах TiC_{1,0}—TiC_{0,5} хорошо совпадает с кривой, приведенной в [3].

Параметр решетки синтезированных карбидов продолжает убывать до значения 4,288 для состава TiC_{0,35}. Поэтому представляют интерес данные по составам TiC_{0,5}. Как было отмечено выше, на рентгенограммах этих составов появляются слабые линии титана. Имеющаяся методика химического анализа не дает возможности определения свободного металла (титана), что позволило бы определить действительную формулу полученной фазы. Для нахождения примерного состава синтезированных карбидов проводилась экстраполяция зависимости периода решетки от состава. Получено, что параметру решетки 4,288 соответствует состав TiC_{0,42}.

Система Ti—B. Синтез боридов титана методом СВС исследован в [5], где найдено, что титан взаимодействует с бором в режиме горения в широком интервале изменения массового содержания бора от 8,3 до 56%, что соответствует составам Ti+0,4B и Ti+5,4B. Авторами обнаружены в этой системе боридные фазы: TiB с орторомбической структурой и TiB₂ с гексагональной структурой. В данной работе при исследовании продуктов горения в этой системе обнаружена еще одна фаза — Ti₃B₄ с орторомбической структурой. Данные химического анализа продуктов и их фазовый состав представлены в табл. 2.

В составах TiB_{0,4}—TiB_{0,8} основными продуктами горения являются моноборид и свободный титан. Начиная с состава TiB_{0,9} до TiB_{1,2} наряду с моноборидом и свободным титаном появляются и увеличиваются в количестве еще две фазы: Ti₃B₄ и TiB₂. С увеличением содержания бора моноборид исчезает, а доля диборидной фазы TiB₂ растет за счет уменьшения фазы Ti₃B₄. Однофазным продуктом в этой системе является только TiB₂. Анализ фаз в системе TiB позволяет предположить, что горение титана с бором является сложным многоступенчатым процессом, идущим через образование низших боридов. По мере увеличения концентрации бора скорости и температуры горения растут [5], что ускоряет диффузию бора. Этим можно объяснить наблюдаемый факт, когда при «закалке» (сбрасывании горячей таблетки в жидкий аргон) образцов TiB_{1,0} и TiB_{2,0} их фазовый состав не отличается от конечного продукта (догоревших образцов).

Система Ti—B—C. Горение системы титан—бор—углерод исследовалось в широких пределах соотношений между Ti, B и C. Исходные смеси готовились таким образом, что в одном случае TiB_xC_{1-x} (или xTiB+(1-x)TiC, где x<1, а в другом — y% TiB₂+ (100-y)% TiC. Горение проводилось на образцах d=12 мм в среде аргона (6 атм). Результаты исследований по первой системе моноборид—карбид тита-

Таблица 2

Химический и фазовый состав продуктов в системе Ti—B

Продукт	Химический состав, %				Фазовый состав			
	расчет		эксперимент		Ti	TiB	Ti ₃ B ₄	TiB ₂
	Ti	B	Ti	B				
TiB _{0,4}	91,7	8,3	91,2	0,85	+	+	—	—
TiB _{0,5}	89,9	10,1	90,12	9,75	+	+	—	—
TiB _{0,6}	87,1	12,9	86,7	13,25	+	+	—	—
TiB _{0,8}	84,6	15,4	84,3	15,25	+	+	—	—
TiB _{1,0}	81,6	18,4	80,72	18,8	+	+	+	+
TiB _{1,2}	78,6	21,4	78,7	21,05	+	+	+	+
TiB _{1,4}	75,9	24,1	75,6	23,83	+	—	+	+
TiB _{1,6}	73,5	26,5	74,32	25,94	+	—	+	+
TiB _{2,0}	68,9	31,1	68,5	31,5	—	—	—	+
TiB _{2,6}	62,9	37,1	62,5	37,32	—	—	—	+
TiB _{3,0}	59,5	40,5	60,1	39,8	—	—	—	+
TiB _{5,4}	44,0	56,0	44,3	55,52	—	—	—	+

на приведены в табл. 3, повторой — диборид — карбид титана в табл. 4.

При анализе результатов, приведенных в табл. 3, обращают на себя внимание два факта. Во-первых, в продуктах горения составов TiB_{0,5}C_{0,5}, TiB_{0,4}C_{0,6} и TiB_{0,2}C_{0,8} основным продуктом горения наряду с карбидом является TiB₂, тогда как основным продуктом горения безуглеродных смесей того же состава был моноборид.

В сгоревших продуктах смесей богатых бором (TiB_{0,6}C_{0,4}, TiB_{0,8}C_{0,2}) основным продуктом горения, как и в безуглеродных продуктах того же состава, является моноборид (наряду с карбидом). Однако в отличие от безуглеродных составов здесь обнаруживаются следы диборида TiB₂.

Такие результаты дают возможность сделать предположения о механизме процессов, протекающих при образовании продуктов горения. В смесях с содержанием атомов углерода C > 0,5, т. е. в области гомогенности карбида титана, стадийно или одновременно с образованием

Таблица 3

Химический и фазовый состав продуктов в системе моноборид — карбид титана

Условный состав	Состав шихты, %			Хим. состав продуктов, %				Фазовый состав продуктов		
	Ti	B	C	Ti	B	C _{общ}	C _{своб}	TiB	TiB ₂	TiC
TiB _{0,8} C _{0,2}	81,3	14,65	4,05	81,95	13,8	4,19	0,01	+	+	+
TiB _{0,6} C _{0,4}	80,8	10,95	8,25	81,15	9,90	8,37	0,07	+	+	+
TiB _{0,5} C _{0,5}	80,8	9,10	10,1	81,91	8,70	9,43	0,05	+	+	+
TiB _{0,4} C _{0,6}	80,6	7,30	12,1	80,21	7,25	12,11	0,05	—	+	+
TiB _{0,2} C _{0,8}	80,3	3,64	16,1	80,1	3,14	16,01	0,05	—	+	+

Таблица 4

Химический (массовый) и фазовый состав продуктов в системе диборид — карбид титана

Состав шихты, %					Химический состав продуктов, %				Фазовый состав продуктов		
Ti+2B	Ti+C	Ti	B	C	Ti	B	C _{общ.}	C _{своб.}	TiB ₂		TiC
									a	c	a
100	—	68,88	31,12	—	69,2	30,8	—	—	3,027	3,245	—
90	10	69,91	28,09	2,0	70,8	27,2	2,29	0,053	3,028	3,272	4,346
80	20	71,11	24,89	4,0	71,4	24,2	4,15	0,013	3,036	3,262	4,337
70	30	72,22	21,78	6,0	72,5	21,4	5,70	0,043	3,022	3,303	4,329
60	40	73,32	18,68	8,0	72,8	18,25	8,25	0,031	3,028	3,303	4,339
50	50	74,44	15,56	10,0	74,6	15,10	9,80	0,035	3,022	3,294	4,335
40	60	75,55	12,45	12,0	75,05	12,31	11,82	0,065	3,028	3,208	4,242
30	70	76,65	9,35	14,0	76,2	8,96	14,24	0,060	3,019	3,359	4,332
20	80	77,76	6,24	16,0	77,2	6,5	16,10	0,053	+	+	4,342
10	90	78,88	3,12	18,0	77,9	3,61	18,63	0,064	+	+	4,323
—	100	79,99	—	20,0	79,92	—	19,35	0,082	—	—	4,323

Примечание. + фаза присутствует в количестве, недоступном измерению.

боридов идет образование нестехиометрического карбида титана. Температура горения системы титан — углерод превышает температурный предел существования фазы TiB, и поэтому при наличии одновременной реакции Ti+C и Ti+B процесс протекает с образованием фазы TiB₂, как более высокотемпературной. Если процесс идет стадийно, при больших содержаниях углерода первой стадией, по-видимому, является реакция Ti+C, так как коэффициент диффузии C в титан выше, чем коэффициент диффузии бора. При B > 0,5 ведущей реакцией, как у безуглеродных смесей, является реакция образования моноборида. Наличие «побочной» реакции Ti+C повышает температуру горения, в результате становится возможной реакция $2TiB \xrightarrow{t^o} TiB_2 + Ti$. Поэтому в указанных составах образовавшийся карбид нестехиометрический. Этот процесс подтвержден следующим экспериментом: в шихту карбида стехиометрического состава добавлено 30% сгоревшего моноборида. Рентгенофазовый анализ показал, что моноборид отсутствует вообще, обнаружены лишь две фазы: диборид титана TiB₂ и нестехиометрический карбид титана. Параметр решетки карбида соответствует составу TiC_{0,68}. В системе диборид — карбид титана все продукты двухфазны (см. табл. 4).

Из полученных результатов можно заключить, что в системе Ti—B—C присутствие углерода способствует образованию диборидной фазы. В [6] также установлен факт устойчивости диборида титана в графитовых тиглях.

Для систем моноборид — карбид и диборид — карбид изучена зависимость скорости горения от состава шихты (рис. 3). Если бы реакции $Ti+B \rightarrow TiB$, $Ti+2B \rightarrow TiB_2$, $Ti+C \rightarrow TiC$ проходили одновременно,

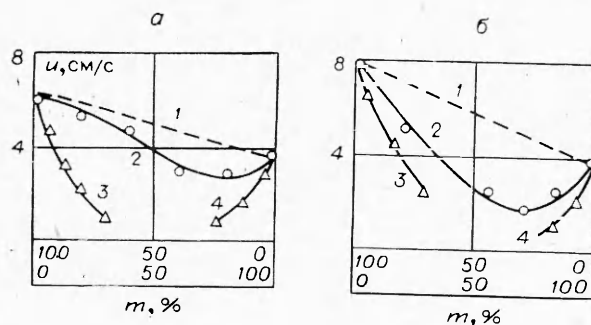


Рис. 3. Зависимость скорости горения от состава для смеси титан — бор — углерод, рассчитанной на системы Ti+B—Ti+C (а) и Ti+2B—Ti+C (б).

1 — теория; 2 — эксперимент; 3 — разбавление шихты моноборида сгоревшим карбидом (а) и шихты диборида сгоревшим карбидом (б); 4 — разбавление шихты карбида сгоревшим моноборидом (а) и диборидом (б).

суммарная скорость горения должна соответствовать кривой 1 (рис. 3). Если бы во фронте горения проходило образование только одного из соединений, например TiB или TiC (рис. 3, а), или TiB₂, TiC (рис. 3, б), то оставшийся компонент служил бы разбавителем и скорость горения должна быть близкой к значениям, полученным при разбавлении инертными разбавителями (см. рис. 3, 3, 4). То, что кривая изменения скорости горения для обеих систем (см. рис. 3, 2) проходит между теоретической кривой и кривыми для составов с разбавлением, свидетельствует о том, что все исходные компоненты участвуют в реакции и вносят вклад в общую скорость горения.

Поступила в редакцию
9/X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 336.
2. С. Л. Григорян, А. Б. Авакян, И. П. Боровинская. Всесоюзная конференция «Процессы горения в химической технологии и металлургии». Тез. докл. Черноголовка, 1973.
3. Э. Стормс. Тугоплавкие карбиды. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1970.
4. Г. В. Самсонов и др. Физическое материаловедение карбидов. Киев, 1974.
5. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская и др. Синтез боридов в режиме горения. Отчет ИОХФ. 1974.
6. F. W. Glaser. J. Metals, 1952, 4, 391.

ПАРАМЕТРЫ ЗОН ГОРЕНИЯ ПОРОХА, ПОГАСАЮЩЕГО НА ПОДЛОЖКЕ

А. А. Зенин, О. И. Лейпунский, В. М. Пучков

(Москва)

Гашение пороха на массивном теплопроводном плоском теле (подложке) — один из видов нестационарного горения пороха. Погасание пороха в этих условиях происходит вследствие теплотерь в конденсированную фазу (к-фазу) в направлении распространения фронта горения. Исследование этого процесса представляет определенный теоретический и методический интерес. Метод гашения на подложке предложен и предварительно исследован в работах [1—5], где даны формулы для оценок изменения скорости горения при подходе к подложке и оценены толщины остатка пороха, а также экспериментально найдены толщины остатков на подложке при разных внешних условиях.

Метод гашения на подложке может быть использован для проверки моделей горения и погасания пороха. Цель настоящей работы — получение параметров зон горения пороха непосредственно перед погасанием на подложке и проверка существующих представлений о механизме погасания. Эта работа продолжает исследования, предпринятые с целью выяснения механизма гашения пороха [6].

Для получения параметров зон и скорости горения пороха перед погасанием использовались микротермопарная методика [7] и методика получения микрорельефа погасших поверхностей [6, 8]. Опыты проводились на баллиститном порохе Н, параметры зон горения которого хорошо известны [7, 9, 11]. Преимущество метода подложки по сравнению с другими методами гашения (например, на критическом диаметре [6])