

Г. А. Нерсисян, С. Л. Харатян

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ МИКРОТЕРМОПАРНЫМ МЕТОДОМ В СИСТЕМЕ ТИТАН — УГЛЕРОД — ХЛОРСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР

Микротермопарным методом исследована тепловая структура волны горения в системе титан — углерод — хлорсодержащий полимер. Получены распределения температуры по реакционным зонам при вариации соотношения углерода и хлорсодержащего полимера в исходной смеси. Показано, что в исследованных системах реализуются два режима карбидизации титана: низко- и высокотемпературный. Для обоих режимов выявлены ведущие зоны реакции, оценены значения эффективной энергии активации.

При исследовании механизма СВС-процессов [1] важное значение имеют изучение тепловой структуры реакционных зон и определение параметров химических реакций в волне синтеза. В [2—4] получены данные для простых бинарных систем типа $Me - X$ (где $Me - Ti, Zr, Ta, Nb$; $X - C, B, Si, H_2$). Аналогичные исследования для многокомпонентных систем не проводились, несмотря на то, что продукты синтеза в этом случае представляют большой практический интерес.

Цель настоящей работы — изучение тепловой структуры волны горения многокомпонентных систем титан — углерод — хлорсодержащий полимер.

Распределение температуры в волне СВС получено с помощью Γ -образных вольфрамниевых термопар толщиной 7—10 мкм, запрессованных в образцах исходных смесей. Регистрирующая аппаратура и методика обработки осциллограмм аналогичны использованным в работе [5]. Термопары предварительно изолировали (кроме рабочего спая) от реакционной среды тончайшими пластинками нитрида бора. Опыты проводили в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона ($p = 5$ атм) с поджатыми образцами диаметром 10 мм при относительной плотности 0,4—0,6. Использовали порошок титана марки ПТМ с размерами частиц $d \leq 50$ мкм, порошкообразные хлорсодержащие полимеры: поливинилхлорид (ПВХ), $d = 2 \div 10$ мкм и хлоркаучук (ХК), $d = 100$ мкм, ламповую сажу марки ПМ-16Э с $d \leq 1$ мкм.

Полученные в данной работе значения максимальных температур T_{max} из-за теплотерь, связанных с малым диаметром образца, оказались на 100—300 °С ниже полученных ранее на образцах диаметром 20 мм [6].

На рис. 1 приведены осредненные распределения температуры для смесей $Ti - \alpha C$ (ПВХ) и $Ti - \alpha C$ (ХК) при $0,2 \leq \alpha \leq 1,0$ (стехиометрический коэффициент α показывает количество углерода в исходной смеси, которое должно образоваться при полном разложении ПВХ или ХК). Значения параметров зон и условия проведения эксперимента приведены в таблице.

Отличительные черты исследуемого процесса — низкие значения температуры начала реакции ($T^* = 500$ °С), обусловленные образованием хлоридов титана в промежуточных стадиях процесса.

При горении смесей $Ti + \alpha C$ (ПВХ) в зоне прогрева ($T < T^*$) наблюдается участок замедленного роста температуры (150—200 °С), обусловленный отщеплением HCl от молекулы полимера. Распределения температуры в зоне реакции ($T > T^*$) одностадийные. Реакционная зона начинается при $T^* = 500$ °С и имеет протяженность $L = 2,4 \div 3,8$ мм. Величина зоны прогрева l по сравнению с зоной реакции достаточно узка ($l = 0,2 \div 0,6$ мм). Максимальная температура горения фиксируется при $\alpha = 1,0$ ($T_r = 1400$ °С), минимальная — при $\alpha = 0,2$ ($T_r = 950$ °С). Во

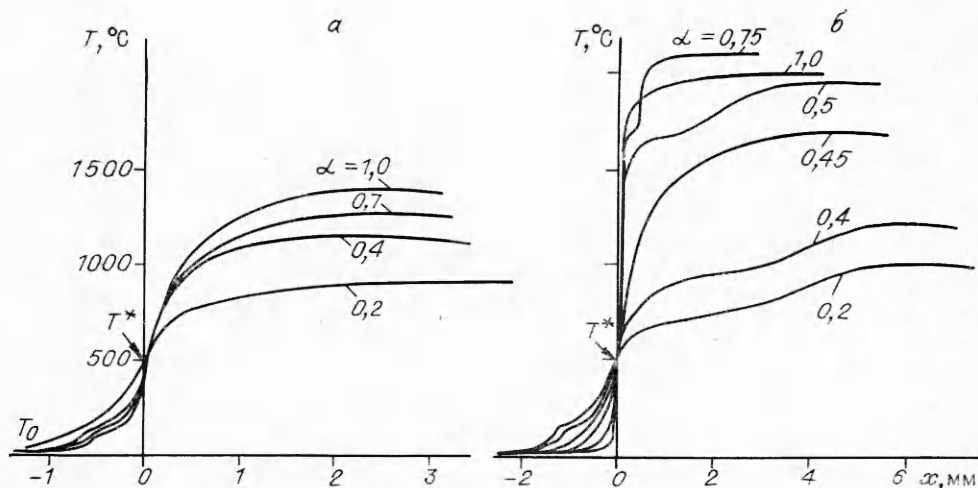


Рис. 1. Осредненные распределения температуры по зонам горения смесей $Ti + \alpha C$ (ПВХ) (а) и $Ti + \alpha C$ (ХК) (б).

всем исследованном диапазоне α температура горения остается ниже температуры плавления титана ($T_{пл Ti} = 1660^\circ C$).

По данным рентгенофазового анализа основной продукт реакции — нестехиометрический карбид титана. Однако наряду с TiC_x в продуктах содержится небольшое количество хлоридов титана ($Cl^- = 1,0 \div 2,5\%$), а при $\alpha < 0,4$ также и свободный титан.

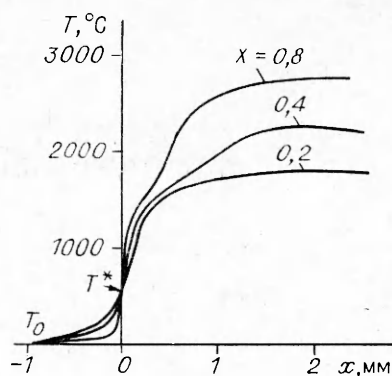
Аналогично системе $Ti + \alpha C$ (ПВХ), в $Ti + \alpha C$ (ХК) в зоне прогрева наблюдается участок замедленного роста температуры при $150^\circ C$. В зоне реакции температурное распределение в зависимости от α имеет либо одностадийный, либо двухстадийный (при $0,5 \leq \alpha \leq 0,75$) характер. Реакция начинает проявляться при $T^* = 500^\circ C$, протяженность первой стадии $L(1) = 0,2 \div 1,0$ мм, второй — $L(2) = 1,0 - 2,0$ мм. Температура «плато» в конце первой стадии ($T = 1650 \div 1700^\circ C$), по-видимому, соответствует температуре $T_{пл Ti}$. В зависимости от α реализуются два режима карбидизации: низкотемпературный, когда $T_r < T_{пл Ti}$ (при $\alpha \leq 0,45$), и высокотемпературный при $T_r > T_{пл Ti}$ ($\alpha > 0,45$). Максимальное значение температуры ($T_r = 2100^\circ C$) достигается при $\alpha = 0,75$, минимальное ($T_r = 1000^\circ C$) — при $\alpha = 0,2$. Как и в случае использования ПВХ, зона прогрева здесь также значительно уже ($l \approx 0,07 \div 0,8$ мм) зоны химической реакции. Продукт горения в основном представляет собой карбид титана, хотя в нем всегда присутствуют небольшие количества хлоридов титана ($Cl^- = 1,0 - 3,0\%$).

Большой практический интерес представляют составы, в которых

Параметры зон синтеза системы титан — углерод — хлорсодержащий полимер

Исходная смесь	u_r , см/с	l , мм	L , мм	T_r , $^\circ C$
$Ti + 0,2C$ (ПВХ)	0,15	0,6	3,8	950
$Ti + 0,4C$ (ПВХ)	0,25	0,3	2,6	1150
$Ti + 0,7C$ (ПВХ)	0,3	0,25	2,8	1300
$Ti + 1,0C$ (ПВХ)	0,32	0,2	2,4	1400
$Ti + 0,2C$ (ХК)	0,12	0,8	6,0	1000
$Ti + 0,4C$ (ХК)	0,16	0,6	5,8	1200
$Ti + 0,45C$ (ХК)	0,3	0,3	4,0	1670
$Ti + 0,5C$ (ХК)	0,5	0,18	3,6	1950
$Ti + 0,75C$ (ХК)	0,9	0,12	1,2	2400
$Ti + 1,0C$ (ХК)	1,0	0,07	1,0	2000
$Ti + 0,2C$ (сажа) + 0,8C (ПВХ)	0,57	0,2	2,0	1750
$Ti + 0,4C$ (сажа) + 0,6C (ПВХ)	0,76	0,12	1,8	2200
$Ti + 0,8C$ (сажа) + 0,2C (ПВХ)	1,0	0,8	2,2	2750

Рис. 2. Осредненные распределения температуры по зонам горения смесей Ti + XC (сажа) + УС(ПВХ) при $X + Y = 1,0$.



только часть углерода заменена хлорсодержащими полимерами. Как показали проведенные нами исследования, размер частиц карбида титана сильно зависит от количества полимера в исходной шихте, причем, вариацией количества полимера можно получить порошок карбида титана с размерами частиц от 50 до нескольких микрон.

На рис. 2 приведены осредненные распределения температуры по зонам горения смесей Ti + XC (сажа) + УС (ПВХ). Из рисунка видно, что уменьшение количества полимера в исходной шихте приводит к росту температуры и скорости горения (см. таблицу). При этом, в зависимости от величин X и Y, распределение температуры в зоне реакции либо одностадийное, либо двухстадийное. Протяженность зоны реакции для одностадийных структур 2,0—2,5 мм. Протяженность первой стадии двухстадийных структур 0,6—0,8 мм, второй — 1,0—1,5 мм. Температура плато в конце первой стадии 1600—1800 °C, размеры зоны прогрева 0,12—0,8 мм. Основной продукт горения — карбид титана стехиометрического состава.

Для выявления области ведущих реакций необходимо оценить относительную ширину полученных реакционных зон. Оценки показывают, что относительные размеры зон реакции $\Delta = L/l = 3 \div 20$, что свидетельствует о наличии широких зон в этих процессах, и область, определяющая скорость распространения волны синтеза, находится вблизи T^* , что указывает на ведущую роль стадии образования хлоридов титана.

Обработка экспериментальных данных в координатах $\ln u_r - 1/T$ позволяет приближенно оценить эффективные значения энергии активации для двух режимов карбидизации: $Ti + \alpha C(XK)$, $E = 14,0$ и $37,5$ ккал/моль при $T = 900 \div 1660$ и $1660 \div 2200$ °C соответственно; $Ti + XC$ (сажа) + УС (ПВХ), $E = 12,8$ и $24,3$ ккал/моль при $T = 950 \div 1660$ и $1660 \div 2750$ °C соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. СВС-процесс: теория и практика/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1980.— С. 31.
2. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС // Докл. АН СССР.— 1980.— 250, № 4.— С. 880—884.
3. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // ФГВ.— 1981.— 17, № 1.— С. 79—90.
4. Зенин А. А., Нерсисян Г. А. Структура зон волны самораспространяющегося высокотемпературного синтеза боридов вблизи критических условий погасания // Хим. физика.— 1982.— 1, № 3.— С. 411—418.
5. Зенин А. А. Структура температурного распределения при стационарном горении баллистического пороха // ФГВ.— 1966.— 2, № 3.— С. 67—75.
6. Никогосов В. Н., Нерсисян Г. А., Харатян С. Л. и др. Закономерности и механизм распространения волны горения в системе титан — углерод при наличии галогенсодержащей органической добавки/АН Арм. ССР. ИХФ.— Препр.— Ереван, 1987.— С. 24.

г. Ереван

Поступила в редакцию 5/VI 1991,
после доработки — 11/XI 1991