

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ГОРЕНИЯ СИСТЕМ $Ti+C$, $Zr+C$ ЭЛЕКТРОТЕРМОГРАФИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов

Синтез карбидов Ti и Zr методом СВС [1] протекает в волне горения, распространяющейся по исходной смеси частиц металла с сажей или графитом. Для понимания механизма процессов, приводящих к образованию карбидов в этом случае, полезно изучение воспламенения и горения в контролируемых условиях на простейших моделях, одной из которых может служить металлическая нить в окружении слоя сажи. В связи с этим в настоящей работе проведено изучение закономерностей воспламенения и горения титановых и циркониевых нитей, покрытых слоем сажи, при нагревании их электрическим током в потоке инертного газа.

Методика эксперимента

Сажевое покрытие на нитях Ti и Zr наносилось электрофорезным способом. Исходные нити помещались в суспензию сажи в ацетоне, и между ними и раствором создавалась разность потенциалов. Толщина покрытия могла варьироваться условиями осаждения и в опытах изменялась от 5 до 500 мкм. Плотность сажевого покрытия, измеренная весовым способом, составляла $0,5 \text{ г/см}^3$. На рис. 1 приведена фотография исходного образца, используемого в экспериментах по воспламенению и горению.

Подобные образцы нагревались электрическим током в потоке аргона. Условия нагрева соответствовали постоянству электрической мощности на нити во времени (вне зависимости от величины ее электросопротивления), для чего применялся быстродействующий стабилизатор мощности [2]. Температура нити, покрытой слоем сажи, измерялась на электротермографической установке [3] по интенсивности светового излучения от образца с учетом термического сопротивления слоя сажи и конечности времени его нагрева.

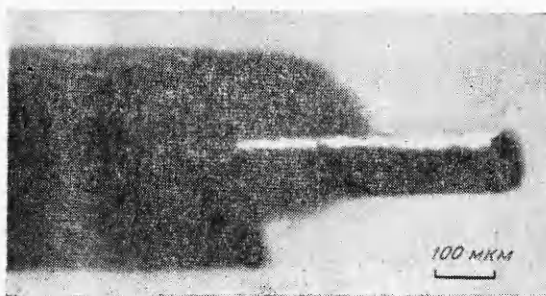


Рис. 1. Фотография исходной нити с сажевым покрытием.

Для этого проводилась градуировка интенсивности свечения нити от ее температуры на платиновых проволоках с диаметром и толщиной покрытия такими же, как и у исследуемых. Поправка на время прогрева слоя находилась также из градуированных опытов, в которых платиновая нить, покрытая слоем сажи, нагревалась с различными скоростями. Выше температуры плавления платины в качестве реперных точек использовались температуры плавления нитей Zr , Nb , Mo .

В экспериментах определялся характер изменения температуры нити во времени, находились критические мощности воспламенения, скорости горения образцов, исследовалась морфология продуктов горения. Использовался Ti чистотой 99,6%, Zr — 99,91%, сажа ПМ15ТС, аргон марки Ч. Длина нитей составляла $l=70$ мм, диаметр $d_1=100$ мкм.

Воспламенение систем Ti+C, Zr+C

В зависимости от величины электрической мощности P и толщины сажевого покрытия δ_c при нагревании нитей Ti и Zr возможны три режима протекания процесса, области существования которых иллюстрируются рис. 2. При $P < P_*$, где P_* — минимальное значение электрической мощности, которое необходимо выделить на нити для ее воспламенения, металл не достигает температуры плавления, и здесь имеет место твердофазная карбидизация, приводящая к росту карбидного слоя по направлению к центру нити. Воспламенения при этом не происходит.

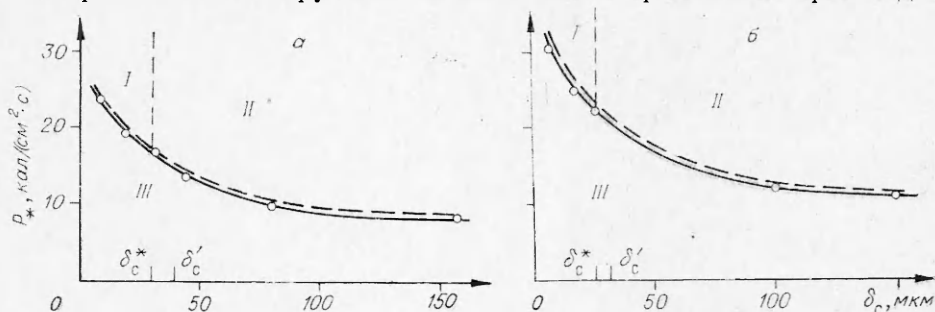


Рис. 2. Зависимость $P_*(\delta_c)$ для Ti (а) и Zr (б).

I — область механического разрушения; II — область устойчивого горения; III — область твердофазной карбидизации. — — — расчет P_* по формулам (3), (4).

При $P > P_*$ процесс заканчивается воспламенением и горением нити. Для тонких сажевых покрытий ($\delta_c < \delta_c^*$) процесс воспламенения приводит к нарушению целостности нити. Для толстых покрытий ($\delta_c > \delta_c^*$) нить сохраняет свою целостность после прекращения горения. Следует отметить, что экспериментально найденное значение δ_c^* оказывается меньше толщины слоя сажи δ_c' , который необходим для превращения всего металла в стехиометрический карбид (Ti: $\delta_c^* \approx 30$ мкм, $\delta_c' \approx 40$ мкм; Zr: $\delta_c^* \approx 25$ мкм, $\delta_c' \approx 32$ мкм, при плотности сажевого слоя $0,5$ г/см³).

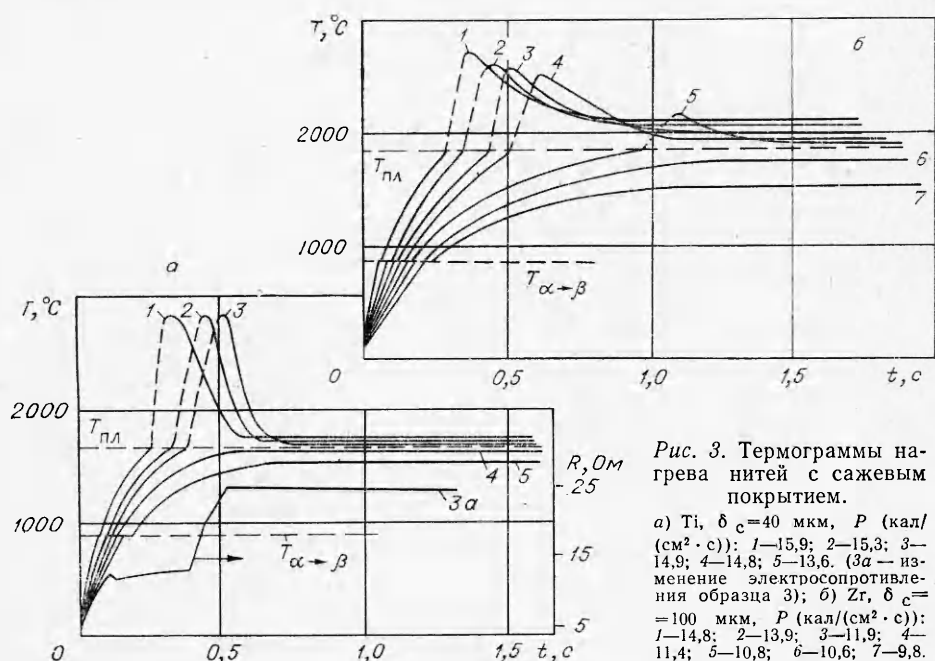


Рис. 3. Термограммы нагрева нитей с сажевым покрытием.

а) Ti, $\delta_c = 40$ мкм, P (кал/(см²·с)): 1—15,9; 2—15,3; 3—14,9; 4—14,8; 5—13,6. (3а — изменение электросопротивления образца 3); б) Zr, $\delta_c = 100$ мкм, P (кал/(см²·с)): 1—14,8; 2—13,9; 3—11,9; 4—11,4; 5—10,8; 6—10,6; 7—9,8.

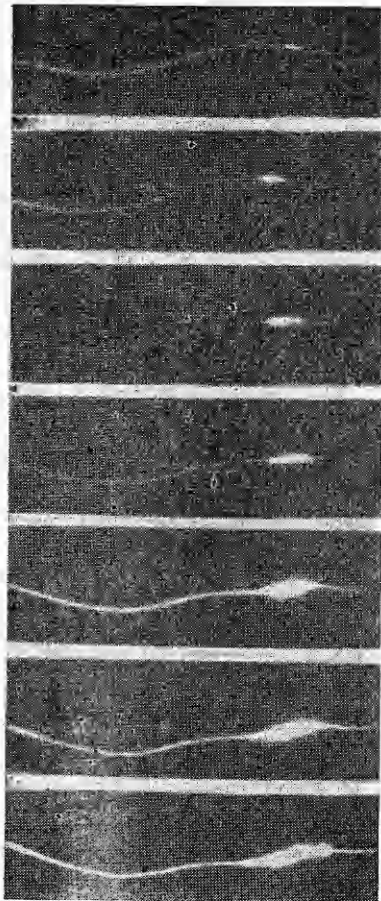


Рис. 4. Результаты киносъемки процесса воспламенения и горения титановой нити, покрытой слоем сажи ($\delta_c = 100$ мкм).

Характер изменения температуры нитей Ti и Zr во времени при различных значениях P ($\delta_c = \text{const} > \delta_c^*$) приведен на рис. 3. Видно, что в процессе нагрева металл претерпевает полиморфный переход ($\alpha\text{-Me} \rightarrow \beta\text{-Me}$), а интенсивный рост температуры происходит с момента достижения температуры плавления металла. Обращает на себя внимание отсутствие заметных максимумов разогревов при $T < T_{\text{пл}}$.

Скоростная киносъемка процесса воспламенения (частота кадров $f = 450$ кадр/с) показала (рис. 4), что вблизи критических условий ($P \approx P_c$) нить воспламеняется в отдельной точке, и очаг воспламенения перемещается по поверхности нити. По мере удаления от предела воспламенения ($P > P_c$) число первоначальных очагов воспламенения увеличивается и может достигать десяти. Для Ti даже вблизи предела воспламенения горение распространяется по всей длине нити, а для Zr (вблизи предела) наблюдается заметное недогорание (горение прекращается после прохождения фронта реакции по участку $h = (1/2 \div 1/3)l$). Таким образом, изменение интенсивности светового излучения от нити после достижения температуры плавления металла обусловлено не только увеличением температуры, но и ростом протяженности яркосветящейся зоны. На рис. 3 в эти периоды времени изменение условной температуры проведено штриховой линией.

Для понимания механизма воспламенения и горения нитей были проведены опыты по определению критической мощности P_c , когда на поверхность нитей предварительным нагреванием при $T < T_{\text{пл}}$ наносились карбидные пленки¹ различной толщины δ_n , пространственно разделяющие реагенты (Me — C). На рис. 5 можно выделить две характерные области протекания явления: I — критическая мощность воспламенения, в отличие от системы Ti+N₂, не зависит от начальной толщины пленки ($\delta_n/R_1 \leq 0,5$); II ($\delta_n/R_1 > 0,5$) — нить не воспламеняется при любых значениях мощностей ($P \leq 80$ кал/(см²·с)). Таким образом, существует предел воспламенения по начальной толщине предварительно нанесенной пленки продуктов.

Характер изменения температуры нитей во времени в условиях воспламенения с

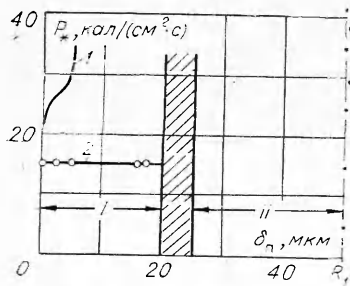


Рис. 5. Зависимость критической мощности воспламенения нити от начальной толщины пленки продуктов реакции.

I — Ti+N₂ [3]; 2 — Ti+C при $\delta_c = 40$ мкм.

¹ Толщина предварительно нанесенной карбидной пленки определялась на основе металлсграфического анализа поперечного сечения нитей.

предварительно нанесенными карбидными пленками приведен на рис. 6. Отсюда видно, что чем толще начальная пленка на нити, тем больше длительность изотермического участка вблизи температуры плавления металла и меньше максимальное значение температуры, развиваемой на нити в процессе горения.

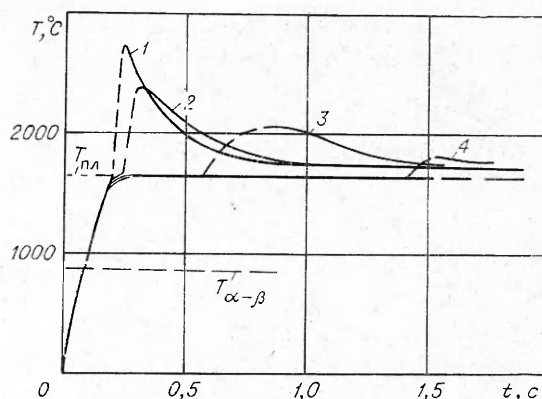


Рис. 6. Термограммы нагрева нитей Ti с сажевым покрытием ($\delta_0 = 50$ мкм) при различных толщинах начальных карбидных пленок; $P = 15,9$ кал/(см²·с).
1 — $\delta_{II} = 0$; 2—4,0; 3—9,5; 4—17,0 мкм.

Горение систем Ti+C, Zr+C

Как следует из данных рис. 3 и скоростной киносъемки процесса, в момент достижения температуры плавления металла на нити возникают очаги воспламенения, которые распространяются по ее поверхности с высокими скоростями. Значение скоростей распространения v , найденных на основе киносъемки процесса, для систем Ti+C, Zr+C приведены в таблице. Следует отметить, что значение v может быть найдено также из кривой электросопротивления нити — время. Так, на рис. 3 приведено изменение $R(t)$ в процессе воспламенения и горения нитей Ti, откуда следует, что наиболее существенное изменение электросопротивления начинается с момента достижения температуры плавления металла и заканчивается в момент достижения максимальной температуры образца². Тогда, рассматривая задачу о распространении с постоянной скоростью v очага воспламенения по поверхности нити, нетрудно получить

$$v = [R(t) - R_n] / (R_k - R_n) \cdot l / \sum_i 2n_i t_i, \quad (1)$$

где $R(t)$ — текущее значение электросопротивления образца; R_n — электросопротивление при $T = T_{пл}$; R_k — конечное электросопротивление (при $T = T_{max}$); l — длина нити; n_i — число очагов воспламенения; t_i — время горения нити с n_i очагами. Расчетные значения v сопоставлены с измеренными (на основе киносъемки) в таблице.

Наряду с этим по величине электросопротивления нитей при комнатной температуре можно судить о полноте протекания реакции взаимодействия металла с углеродом в процессе горения. Так, нагрев электрическим током продуктов горения системы Ti+C при $T = 2900^\circ\text{C}$ в течение 30 с в аргоне изменял величину электросопротивления не более чем на 4—5% от того значения, которое имело место без отжига нити. Это свидетельствует о хорошем смешении компонентов во фронте горения и образовании карбидов предельного состава. Для системы Zr+C подобного явления не наблюдалось, что связано с недогоранием нитей.

Система	N	Скорость горения, м/с	
		оптическая	расчетная
Ti+C	1	0,46	0,46
	2	0,50	0,51
Zr+C	1	0,10	—
	2	0,14	—

² Независимость электросопротивления образца в период его остывания свидетельствует о слабой зависимости $R(T)$ для продуктов реакции, что было дополнительно подтверждено специальными измерениями (в диапазоне температур 1500—2600°C изменение величины R составляло ~4—5%).



Рис. 7. Фотография продольного микрошлифа титановой нити в окрестности очага воспламенения.

ми размерами, соответствующими размерам исходной нити, а в сажевом покрытии, находящемся непосредственно над полостью, возникают карбидные фазы (их микротвердость равна 2500 кг/мм^2). В продольном направлении полость ограничена металлом, еще не успевшем прореагировать. Однако, как показали исследования, возникновение полостей происходит не всегда. Так, для нитей Ti диаметром менее 30 мкм и Zr — менее 100 мкм воспламенение и горение не приводило к образованию полостей, в то время как для больших размеров нитей они возникали.

Морфология продуктов горения в опытах с предварительно нанесенными карбидными пленками аналогична описанной выше.

Обсуждение результатов

Анализ полученных результатов позволяет понять следующее.

1. Благодаря хорошей смачиваемости жидким Ti и Zr графита [4], образование полостей при воспламенении нитей обусловлено явлением капиллярного растекания жидкого металла по порам сажевого покрытия. Другие механизмы образования полостей (испарение жидкого металла, проявление эффекта Киркендалла) мало вероятны ввиду слабой летучести исследуемых металлов (при температуре плавления металла давление паров для Ti и Zr соответственно составляет [5] $3,7 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) и малой подвижности их атомов через твердую карбидную пленку (коэффициент диффузии атомов Ti и Zr через соответствующую карбидную пленку в 10^4 раз меньше, чем атомов углерода [6]). Дополнительным подтверждением капиллярного механизма образования полостей могут служить опыты с нитями, предварительно покрытыми карбидными пленками, которые пространственно разделяют металл и углерод и, следовательно, предотвращают возможность капиллярного растекания металла. В этом случае возникновение полостей и очагов воспламенения происходило лишь после периода полного растворения в жидком металле начальной карбидной пленки (длительность которого тем больше, чем толще начальная пленка, см. рис. 6). Отметим, что с явлением растворения карбидной пленки в жидком металле связана независимость критической мощности воспламене-

Последним обусловлено также изменение максимальной температуры нити в процессе горения вблизи критических условий (см. рис. 3). Максимальные температуры, развиваемые при горении систем Ti+C, Zr+C (при прохождении фронта горения по всей длине нити) составляют $2600\text{—}2700^\circ\text{C}$.

Для выяснения морфологических особенностей продуктов горения были проведены металлографические исследования образцов, горение которых прерывалось выключением электрического тока в период интенсивного роста температуры (при больших скоростях обтекания нити потоком газа). На рис. 7 видно, что очаг воспламенения представляет собой полость с геометрически-

ния от толщины начальной пленки (в определенном интервале), а также существование предела воспламенения по начальной толщине пленки. Температура начала плавления соединения состава $TiC_{0,48}$ близка к температуре плавления титана [6]. Следовательно, при растворении твердой карбидной пленки в жидком металле до среднего содержания углерода $\sim 10\%$ (по массе), в системе еще будет присутствовать жидкая фаза. Отсюда нетрудно рассчитать максимально возможную толщину пленки $\delta_{п}^*$, которая может раствориться при расплавлении нити заданного размера. Для нитей Ti диаметром 100 мкм $\delta_{п}^* = 23$ мкм, что хорошо согласуется с экспериментально измеренной (см. рис. 5).

2. Вследствие насыщения углеродом жидкого металла, приводящего в конечном итоге к образованию твердых карбидных фаз, возникновение полостей при воспламенении нитей происходит не всегда. Так, для тонких нитей ($Ti-d_1 < 30$ мкм; $Zr-d_1 < 100$ мкм) полостей не образуется, в то время как для толстых нитей они имеют место. Данное обстоятельство связано с соотношением между временем растекания металла по порам и временем его науглероживания до состава, соответствующего нижней границе области гомогенности твердого карбида ($TiC_{0,48}$ [6]). Для толстых нитей время растекания металла t_p оказывается меньше времени его науглероживания t_D , для тонких нитей — наоборот. Таким образом, существует критическое время растекания металла, определяемое соотношением

$$t_p^* = A \cdot \frac{R_1^2}{D}, \quad (2)$$

где R_1 — радиус нити; D — коэффициент диффузии углерода в жидком металле; A — параметр формы. Растекание происходит при $t_p < t_p^*$.

3. Вследствие плавления промежуточных продуктов реакции при наблюдаемых температурах горения и высоких значений коэффициентов диффузии углерода в жидком металле ($D > 10^{-5}$ см²/с [4]) воспламенение и горение нитей Ti и Zr с углеродом, по-видимому, определяется жидкофазным механизмом взаимодействия компонентов. При этом образование твердых карбидов происходит на завершающих этапах протекания реакции и существенного влияния на характеристики воспламенения и горения не оказывает.

Подтверждением этому может служить следующее.

а) Величины экспериментально найденных значений критических мощностей воспламенения P_* (см. рис. 2) хорошо соответствуют расчетным значениям, полученным в предположении нагрева нити до температуры плавления металла как химически инертного тела из стационарных уравнений теплового баланса³

$$P_* = \alpha_k(T_{п}) (T_{п} - T_0) + \epsilon \sigma (T_{п}^4 - T_0^4), \quad (3)$$

$$T_{пн} - T_{п} = P_* d_2 / \lambda_c \cdot \ln(d_2/d_1), \quad (4)$$

где $T_{п}$ — температура сажевого покрытия нити с внешней стороны; T_0 — температура потока газа; ϵ — степень черноты сажевого покрытия; σ — постоянная Стефана — Больцмана; d_2 — диаметр нити с сажевым покрытием; λ_c — коэффициент теплопроводности сажевого покрытия; α_k — коэффициент конвективной теплоотдачи. Другими словами, при достижении температуры плавления металла происходит скачкообразное увеличение скорости химического тепловыделения, приводящее к воспламенению.

³ При расчете P_* из соотношений (3), (4) принималось $\epsilon = 0,96$ [7], $\lambda_c = 4 \cdot 10^{-4}$ ккал/(см²·с·град) определено экспериментально на платиновых нитях с сажевым покрытием.

б) В опытах с предварительно нанесенными карбидными пленками при расплавлении металла происходит растворение пленки. Это свидетельствует о том, что скорость растворения пленки больше скорости ее образования вследствие реакционной диффузии (по крайней мере на начальных стадиях процесса). Аналогичный вывод сделан в работе [4] при изучении взаимодействия жидкого титана с графитовым тиглем.

Таким образом, на основе проведенных исследований может быть предложен следующий механизм воспламенения и горения нитей Ti и Zr в окружении слоя сажи. Нить нагревается электрическим током до температуры плавления металла как химически инертное тело. После расплавления жидкий металл под действием капиллярных эффектов устремляется в поры сажевого покрытия, что, с одной стороны, приводит к образованию полостей, а с другой,— к увеличению поверхности контакта между реагентами, вследствие чего становится возможным самораспространяющийся режим быстрой реакции. Химическое тепловыделение в этом случае обусловлено, главным образом, растворением углерода в жидком металле. Карбидные фазы образуются при кристаллизации раствора, что согласуется с представлениями, развиваемыми в [8] о механизме синтеза тугоплавких соединений в режиме горения через стадию образования насыщенных или перенасыщенных растворов на базе металла (твердых или жидких) с последующим выделением фазы продукта.

Отделение ИХФ АН СССР,
Черноголовка

Поступила в редакцию
4/XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2, 366.
2. Л. Б. Машкин, И. М. Горяинов и др. ПТЭ, 1971, 2, 176.
3. С. Л. Харатьян, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1975, 11, 1, 26.
4. Елютин, М. А. Маурах.— В сб.: Высокотемпературные материалы. М., «Металлургия», 1968.
5. Тугоплавкие материалы в машиностроении. Справочник. Под ред. А. Т. Туманова, К. И. Портного. М., «Машиностроение», 1967.
6. В. С. Дергунова, Ю. В. Левинский и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами. М., «Металлургия», 1974.
7. С. С. Кутателадзе, В. М. Боришанский. Справочник по теплоотдаче. М.—Л., ГЭИ, 1959.
8. И. П. Боровинская.— В сб.: Горение и взрыв. Т. II. М., «Наука», 1975.

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ МАГНИЯ

В. Н. Блошенко, А. Г. Мержанов, Б. И. Хайкин

В работах [1—4] предпринята попытка определить кинетические параметры окисления магния в воздухе из опытов по воспламенению одиночных частиц. Диапазон исследованных размеров частиц, соответствующие температуры воспламенения, модель воспламенения, на основе которой проводилась обработка экспериментальных данных, и полученные значения энергии активации E приведены в таблице. Зависимость критической температуры воспламенения $T_{0кр}$ от диаметра частиц, измеренная авторами [1, 2, 4], представлена на рис. 1 (сплош-