

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ТИТАНА С КРЕМНИЕМ

Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов,
В. А. Селезнев
(Москва)

В настоящей работе оптическими методами исследуется механизм горения смесей титана с кремнием. Горение смесей титана с кремнием, как и смесей титана с углеродом [1] и бором [2], относится к типу «безгазового» горения. Расчет адиабатической температуры [3] показал, что температура горения смесей титана с кремнием ($T_{ад}=2500\text{ К}$ для состава $\text{Ti}-0,6\text{Si}$) меньше, чем температура горения смесей титана с углеродом ($T_{ад}=3200\text{ К}$ — состав $\text{Si}-\text{C}$) и титана с бором ($T_{ад}=3200\text{ К}$ — состав $\text{Ti}-2\text{B}$).

Механизм горения смесей титана с кремнием исследовался в [4], где показано, что в режиме горения можно получить силициды различных модификаций (Ti_5Si_3 , TiSi , TiSi_2), при этом в зависимости от условий горения продукт может быть однофазным или многофазным. Проведенные исследования показали, что скорость горения рассматриваемых смесей зависит от плотности и диаметра образцов, размера частиц титана, разбавления смеси конечным продуктом, а также соотношения металла и неметалла (коэффициент α) в исходной смеси. Однако данные о связи максимальной температуры волны горения систем с этими параметрами в литературе отсутствуют.

Прессованные образцы сжигались в бомбе постоянного давления в инертной атмосфере аргона при давлении 10 атм. Относительная плотность цилиндрических образцов составляла 0,65, диаметр 15 мм. В опытах использовались титан марки ПТС ($r \leq 280\text{ мкм}$) и полупроводниковый кремний ($r < 30\text{ мкм}$). Скорость распространения волны горения определялась фотографическим методом [5], температура находилась методом, основанным на измерении интенсивности излучения в ряде длин волн [6, 7] с погрешностью измерения температуры не хуже $\pm 80^\circ$.

ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА α НА МАКСИМАЛЬНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ ГОРЕНИЯ

В [3] представлена методика расчета адиабатической температуры в волне горения при разных значениях α . Расчетная температура определялась в предположениях о полноте превращения и отсутствия теплотерь, поэтому расчетное значение температуры может в ряде случаев отличаться от истинной температуры, развиваемой в волне горения.

На рис. 1 приведена зависимость расчетной адиабатической и экспериментально измеренной максимальной температуры в волне горения смеси титана с кремнием от α ($r \leq 45\text{ мкм}$). Наибольшее значение $T_{max} = 2360\text{ К}$ соответствует составу $\text{Ti}-0,6\text{ Si}$. По данным [4] при $\alpha = 0,6$ продукт

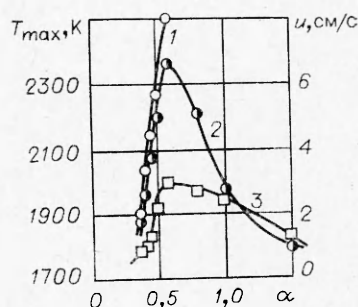


Рис. 1. Зависимости расчетной адиабатической (1) и измеренной максимальной (2) температур и скорости распространения волны горения (3) смеси титан — кремний от коэффициента α .

горения состоит из однофазного Ti_5Si_3 . При $\alpha < 0,6$ конечным продуктом является Ti_5Si_3 и остается непрореагировавший титан; при $\alpha > 0,6$ в процессе горения образуются одновременно три фазы: Ti_5Si_3 , $TiSi$, $TiSi_2$. Уменьшение T_{max} при $\alpha > 0,6$ вызвано образованием силицидов $TiSi$ ($T_{ад} = 2000K$) и $TiSi_2$ ($T_{ад} = 1800K$) с более низкими значениями адиабатических температур, чем при образовании Ti_5Si_3 . Отсутствие количественного соотношения фаз, полученных при $\alpha > 0,6$, не позволяет рассчитать адиабатические температуры при этих значениях α .

В отличие от ранее изученной системы титан — углерод [8] при горении смесей титана с кремнием на температурных профилях могут наблюдаться изотермические участки.

Рассмотрим состав $Ti - 0,5Si$ ($T_{max} = 2230K$), на температурном профиле которого наблюдается участок изотермического протекания реакции (рис. 2, а, кривая 2), соответствующий $T = 1970K$. Его появление, по-видимому, связано с плавлением титана ($T_{пл} = 1950K$). С увеличением количества Ti в исходной смеси ($\alpha = 0,45$) T_{max} уменьшается (2080K), а участок изотермического протекания реакции расширяется. Так, при $\alpha = 0,5$ ширина его составляет $\sim 0,2$ мм, а при $\alpha = 0,45$ — $\sim 0,5$ мм. При $\alpha = 0,4$ максимальное значение температуры горения (1960K) приближается к температуре плавления титана.

В [9, 14] проведено теоретическое описание безгазового горения с фазовыми превращениями реагирующих и образующихся веществ и показано, что фазовые переходы в волне горения могут осуществляться в режимах Стефана и химического превращения. В первом фазовое превращение протекает за счет теплового потока из более высокотемпературной области волны горения, при этом температура непрерывно возрастает (элементарная модель горения первого рода ЭМГ-1). Во втором режиме наблюдается участок изотермического протекания реакции, который экранирует тепловой поток из зоны максимальной температуры (ЭГМ-2). Последний режим реализуется при температурах фазового перехода, близких к температуре горения.

При $\alpha = 0,6$, когда компоненты полностью расходятся в реакции (стехиометрический состав), плавление титана протекает в режиме Стефана [14] и изотермического участка в температурном профиле не наблюдается. В случае $\alpha = 0,5$ и $0,45$ (содержание титана в избытке) имеет место второй режим плавления титана. В составе $Ti - Si$ ($\alpha = 1$, $r \leq 63$ мкм, $T_{max} = 1960K$) также наблюдается участок изотермического протекания реакции шириной $\sim 0,2$ мм, соответствующий $T = 1800K$ (см. рис. 2, б, кривая 1). Появление его, по-видимому, вызвано плавлением фазы $TiSi_2$ (температура плавления $TiSi_2$ 1770K), которая образуется при горении. Увеличение размера частиц Ti до 90 мкм не оказывает существенного влияния на температуру участка изотермического протекания реакции, но приводит к его уширению до $\sim 0,4$ мм и незначительному уменьшению значения максимальной температуры го-

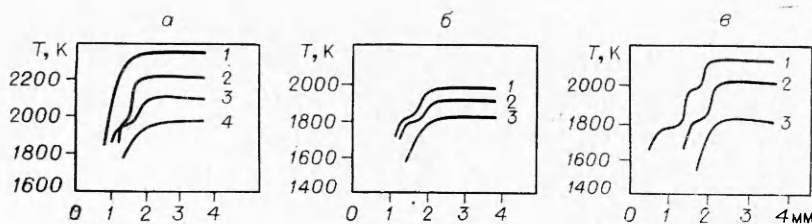


Рис. 2. Распределение температуры по волне горения смеси титан — кремний в зависимости от α и r .

а) $r \leq 45$ мкм: 1 — $\alpha = 0,6$, 2 — $\alpha = 0,5$, 3 — $\alpha = 0,45$, 4 — $\alpha = 0,4$; б) $\alpha = 1$: 1 — $r \leq 45$ мкм, 2 — $63 \leq r \leq 90$ мкм, 3 — $63 \leq r \leq 90$ мкм, $\sigma = 10\%$; в) $\alpha = 0,6$: 1 — $125 \leq r \leq 160$ мкм, 2 — $160 \leq r \leq 180$ мкм, 3 — $180 \leq r \leq 200$ мкм.

рения (см. рис. 2, б, кривая 2). Так, при $63 \leq r \leq 90$ мкм $T_{\max} = 1910$ К. При добавлении в смесь Ti—Si ($63 \leq r \leq 90$ мкм) 10 % конечного продукта, полученного при горении состава Ti—Si ($r \leq 63$ мкм), максимальное значение температуры горения (1790 К) приближается к температуре плавления TiSi_2 (см. рис. 2, б, кривая 3). Поскольку при $\alpha = 0,6$ конечный продукт однофазный, то в дальнейшем влияние размера частиц титана, разбавления исходной смеси конечным продуктом и плотности прессованных образцов на температуру горения в основном будут рассмотрены для системы Ti—0,6 Si.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ТИТАНА НА МАКСИМАЛЬНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ ГОРЕНИЯ

Экспериментальные измерения температуры горения при разных значениях размера частиц титана показали, что с увеличением r уменьшается температура (рис. 3, 1) и скорость горения (рис. 3, 2). В [3] показано, что с увеличением r наблюдается не только уменьшение скорости горения, но и изменение фазового состава конечного продукта. Так, при горении частиц титана с $r \leq 45$ мкм получается конечный продукт — однофазный Ti_5Si_3 , а при $r \geq 100$ мкм в конечном продукте кроме Ti_5Si_3 появляется TiSi_2 и присутствует непрореагировавший титан. Уменьшение температуры горения в этом случае объясняется не только увеличением степени недогорания (количество непрореагировавших компонентов), но и образованием низкотемпературной фазы TiSi_2 в волне горения.

Интерес представляет температурный профиль состава Ti—0,6Si ($125 \leq r \leq 1600$ мкм, $T_{\max} = 2120$ К), на котором наблюдается два участка изотермического протекания реакции (см. рис. 2, в, кривая 1). Первый при $T = 1760$ К (шириной $\sim 0,4$ мм), по-видимому, соответствует плавлению TiSi_2 ; второй при $T = 1970$ К (шириной $\sim 0,3$ мм) близок к температуре плавления титана. При увеличении размера частиц титана от 160 до 180 мкм (рис. 2, в, кривая 2) T_{\max} (1980 К) не превосходит $T_{\text{пл Ti}}$, а участок изотермического протекания реакции ($T = 1800$ К) с шириной $\sim 0,3$ мм близок к $T_{\text{пл TiSi}_2}$. При увеличении размера частиц титана от 180 до 200 мкм температура горения не превышает температуру плавления TiSi_2 ($T_{\max} = 1800$ К) (см. рис. 2, в, кривая 3). При $r \geq 200$ мкм наблюдается выраженный автоколебательный режим горения.

На основании полученных результатов при горении системы титан — кремний можно выделить случаи, которым соответствуют различные механизмы протекания процесса:

1) горение мелких частиц титана ($r \leq 45$ мкм, $\alpha = 0,6$), образуется однофазный продукт Ti_5Si_3 и реагенты расходуются полностью. Температура горения¹ ($T_{\max} = 2360$ К) близка к температуре плавления конечного продукта (температура плавления Ti_5Si_3 составляет 2390 К), и оба компонента в зоне реакции находятся в жидком состоянии ($T_{\text{пл Ti}} = 1950$ К, $T_{\text{пл Si}} = 1690$ К). Здесь, по-видимому, превалирует вза-

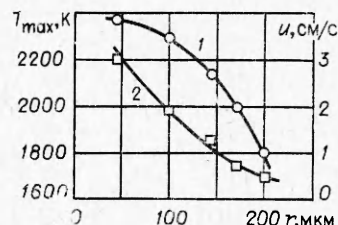


Рис. 3. Зависимости максимальной температуры (1) и скорости распространения волны горения (2) смеси титан — кремний от размера частиц титана.

имная диффузия реагентов в жидком состоянии, горение происходит в режиме Стефана (ЭМГ первого рода);

¹ Измерение температуры горения состава $r < 45$ мкм при $\alpha = 0,6$ проводилось термометрическим методом в работе [10] ($T_{\max} = 2350$ К).

2) горение мелких частиц титана ($r \leq 45$ мкм, $\alpha < 0,6$), конечный продукт Ti_5Si_3 , остается также непрореагировавший титан. В температурном профиле таких составов наблюдается изотермический участок протекания реакции, соответствующий плавлению титана. Горение происходит в режиме химического превращения (ЭМГ второго рода);

3) случай наблюдается для составов, при горении которых образуется многофазный конечный продукт. Так, при $r \leq 45$ мкм и $\alpha = 1$ исходные реагенты расходуются полностью и образуются фазы Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ и $TiSi$; на температурном профиле наблюдается участок изотермического протекания реакции, соответствующий плавлению фазы $TiSi_2$. При $125 \leq r \leq 200$ мкм и $\alpha = 0,6$ образуются фазы Ti_5Si_3 , $TiSi_2$ и остается непрореагировавший титан. На температурном профиле этого состава наблюдаются два участка изотермического протекания реакции, соответствующие плавлению $TiSi_2$ и Ti . Здесь, по-видимому, превалирует растворение титана в расплаве образовавшегося $TiSi_2$, что приводит к насыщению расплава титаном и образованию Ti_5Si_3 .

При размерах частиц титана $250 \leq r \leq 280$ мкм в смеси ($\alpha = 1$, $\rho = 0,7$, $d = 10$ мм) наблюдалось спиновое горение (рис. 4). Спиновые эффекты при горении конденсированных систем впервые описаны в [11] и подробно изучены в [12]. Обычно они наблюдались при горении титана, циркония и гафния в смеси азота и аргона. Наблюдаемое в настоящем исследовании спиновое горение в смеси $Ti-Si$ нестабильно, оно местами переходит в автоколебательный режим горения и возникает вновь. При горении образца часто наблюдаются ярко светящиеся точки,двигающиеся в одном направлении и навстречу друг другу. Параметры процесса: средняя скорость горения $u \approx 0,6$ см/с, скорость перемещения ярко светящейся точки $u_t \approx 10$ см/с, средняя частота вращения $\nu = 3,5$ с⁻¹. Следует отметить, что поверхность сгоревшего образца и его сечение однородны, а при горении металлов в азоте обычно на сгоревшем образце остаются следы спинового горения. Механизм появления спинового горения в случае горения твердых реагентов подлежит исследованию.

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВЛЕНИЯ ИСХОДНОЙ СМЕСИ КОНЕЧНЫМ ПРОДУКТОМ НА МАКСИМАЛЬНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ ГОРЕНИЯ

Проведенный термодинамический расчет показал, что с увеличением содержания конечного продукта σ в исходной смеси уменьшается адиабатическая температура в волне горения. На рис. 5 представлены зависимости расчетной адиабатической (расчет проводился без учета теплот плавления) и экспериментально измеренной температуры при

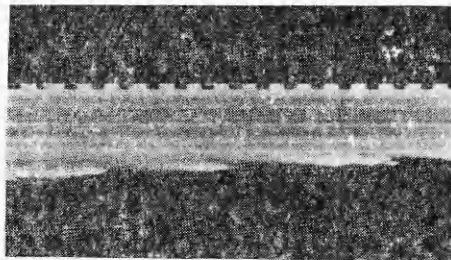


Рис. 4. Фоторегистрограмма спинового режима горения смеси титан — кремний.

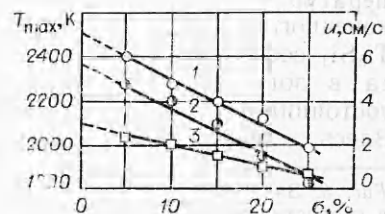


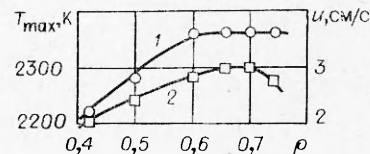
Рис. 5. Зависимости расчетной адиабатической (1) и измеренной максимальной (2) температур и скорости распространения волны горения (3) смеси титан — кремний от содержания разбавителя.

изменении σ для Ti—0,6Si ($r \leq 45$ мкм). Размер частиц разбавителя ≤ 63 мкм. По данным [4] фазовый состав продуктов горения остается постоянным при всех степенях разбавления и соответствует силициду Ti_5Si_3 (реагенты расходуются полностью). На температурном профиле рассматриваемых составов выраженных участков изотермического протекания реакции не наблюдалось.

ВЛИЯНИЕ ПЛОТНОСТИ ОБРАЗЦОВ НА МАКСИМАЛЬНУЮ ТЕМПЕРАТУРУ ГОРЕНИЯ

Ранее отмечалось, что скорость горения смесей титана с кремнием зависит от плотности прессованных образцов. Выполненные в настоящей работе исследования показали, что зависимость скорости горения состава Ti—0,6Si ($r \leq 45$ мкм) имеет слабо выраженный максимум (рис. 6). Зависимость $T_{\max} = f(\rho)$ имеет насыщение при $\rho \geq 0,6$. Повы-

Рис. 6. Зависимости максимальной температуры (1) и скорости распространения волны горения (2) смеси титан — кремний от плотности образцов.



шение температуры и скорости горения с увеличением ρ обусловлено, по-видимому, улучшением контакта между реагирующими компонентами и ростом полноты превращения в волне синтеза. При $\rho = 0,7 \div 0,8$ начинает сказываться теплоотвод из зоны реакции за счет увеличения теплопроводности ($u \sim 1/\sqrt{\rho}$).

По данным [4] при изменении ρ от 0,41 до 0,62 степень недогорания изменяется незначительно (количество свободного кремния уменьшается на 0,08%). Об этом свидетельствует и слабая зависимость максимальной температуры в рассматриваемом интервале значений ρ (рис. 6, 1).

СВЯЗЬ СКОРОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ С ТЕМПЕРАТУРОЙ И ГЛУБИНОЙ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Связь между u , T_* и η_* представлена в работе [9] в виде

$$u^2 = \frac{\lambda}{Q\rho} \cdot \frac{RT_*^2 k_0 e^{-E/RT_*}}{f(\eta_*)}$$

Здесь η_* — глубина превращения; λ — коэффициент теплопроводности, кал/(см·с·град); Q — теплота образования продукта, ккал/моль; ρ — плотность, г/см³; E — энергия активации, ккал/моль; k_0 — предэкспонент. Для ЭМГ первого рода $T_* = T_{\max}$ (максимальная температура горения) и

$$f(\eta_*) = \int_0^1 \frac{1-\eta}{\varphi(\eta)} d\eta,$$

где $\varphi(\eta)$ — кинетическая функция. Для ЭМГ второго рода $T_* = T_{\text{пл}}$ (температура фазового перехода) и

$$f(\eta_*) = f(\eta_{\text{пл}}) = \int_0^{\eta_{\text{пл}}} \frac{\eta_{\text{пл}} - \eta}{\varphi(\eta)} d\eta.$$

α	$v, \%$	$u, \text{см/с}$	$\eta_{\text{пл}}$
0,52	11,38	2,2	0,80
0,5	12,9	1,7	0,84
0,48	15,61	1,6	0,89
0,47	16,98	1,4	0,93
0,45	20,02	1,2	0,96

Ранее ЭМГ второго выявлена при горении системы Ni—Al в [13], где вид функции $\varphi(\eta)$ определен путем установления зависимости u от $\eta_{\text{пл}}$. Предложенный метод применяется в настоящей работе при определении $\varphi(\eta)$ для случая взаимодействия титана с кремнием.

Рассмотрим состав Ti— α Si ($\alpha \leq 0,6$, $r \leq 45$ мкм), когда образуется силицид Ti_5Si_3 и остается избыточный титан. При $\alpha=0,6$, как отмечено выше, изотермический участок на температурном профиле отсутствует. Значение α , при котором фазовый переход происходит еще в режиме Стефана, оказалось равным 0,55 при $T_{\text{max}} = 2270\text{K} \approx T_{\text{max}}^{\text{кр}}$. С понижением максимальной температуры горения путем уменьшения α от 0,25 до 0,45 появляются участки изотермического протекания реакции, и имеет место режим химического превращения, т. е. $T_{\text{max}}^{\text{кр}}$ — наименьшее значение T_{max} , при котором фазовый переход осуществляется еще в режиме Стефана. При $\alpha \leq 0,4$ температура горения T_{max} не превышает температуру плавления титана.

Глубина превращения ($\eta_{\text{пл}}$) в начале фазового перехода определяется из выражения

$$3(1 - \eta_{\text{пл}}) \Delta H_{\text{Si}}(T_{\text{пл}}) + (5 - 5\eta_{\text{пл}} + m) \Delta H_{\text{Ti}}(T_{\text{пл}}) + \eta_{\text{пл}} \Delta H_{\text{Ti}_5\text{Si}_3}(T_{\text{пл}}) = Q\eta_{\text{пл}},$$

где $m = (3 - 5\alpha)/\alpha = v/(1 - v) \cdot \mu_{\text{Ti}_5\text{Si}_3}/\mu_{\text{Ti}}$; μ — молекулярный вес; v — доля избыточного титана в исходной смеси. Зависимость $\eta_{\text{пл}}$ от α приведена в таблице. На рис. 7 представлена зависимость $u(\eta_{\text{пл}})$, которую можно считать однозначной и представить формулой

$$u = a \cdot \eta_{\text{пл}}^{-n},$$

где $a=1$ см/с; $m=3$. Таким образом, на основании экспериментальных данных $f(\eta_{\text{пл}}) = \eta_{\text{пл}}^3$, а кинетическая функция $\varphi(\eta) = \eta^{-1}$, что соответствует параболическому закону взаимодействия компонентов [9].

Перейдем к рассмотрению связи между скоростью горения и температурой при разбавлении состава Ti—0,6Si ($r \leq 45$ мкм) конечным продуктом. Поскольку при этом имеет место ЭМГ первого рода, скорость горения определяется максимальной температурой, развиваемой в волне. На рис. 8, а представлена зависимость $u = u(T_{\text{max}})$ для рассматриваемого состава при разных значениях σ . На эту зависимость укладываются точки, соответствующие горению состава Ti— α Si ($r \leq 45$ мкм при $\alpha=0,55$; 0,6 и $\alpha=0,4$; 0,36), когда отсутствуют изотермические участки и скорость горения определяется T_{max} . Это, по-видимому, объясняется тем, что при горении рассматриваемых составов образуется однофазный продукт Ti_5Si_3 , и за температуру и скорость распространения волны ответственна реакция $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$. Поскольку зависимость $\ln(u/T_{\text{max}})$ от $1/T_{\text{max}}$ линейна (см. рис. 8, б), можно рассчитать энергию активации этой реакции, которая оказалась равной 30 ккал/моль.

Таким образом, в работе рассмотрено влияние различных параметров на температуру горения системы титан—кремний. Показано, что для данной системы характерны процессы, относящиеся к категории элементарных моделей горения второго рода. На основании экспериментальных результатов определен вид кинетической функции взаимодействия титана с

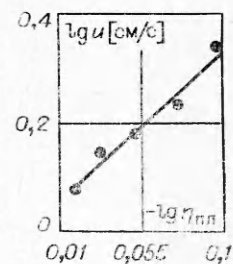


Рис. 7. Зависимость скорости горения u от $\eta_{\text{пл}}$.

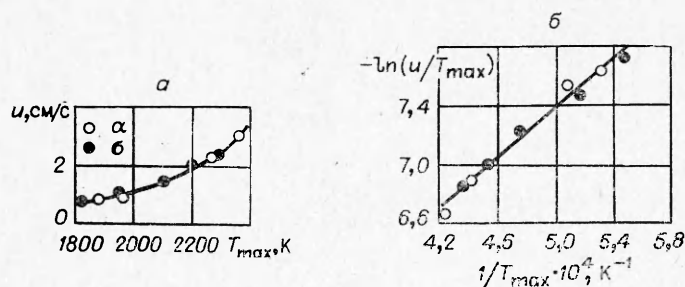


Рис. 8. Связь между скоростью горения и максимальной температурой при различных α и σ .

кремнием и рассчитана энергия активации реакции $5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$. Авторы благодарят В. М. Маслова за полезные советы и обсуждения.

Поступила в редакцию
19/1 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черногловка, 1975.
2. И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1974, 10, 1.
3. Н. П. Новиков, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Под ред. А. Г. Мержанова. Черногловка, 1975.
4. А. Р. Саркисян, С. К. Долуханян и др. ФГВ, 1978, 14, 3.
5. П. Ф. Похил, В. М. Мальцев, В. М. Зайцев. Методы исследования процессов горения и детонации. М., «Наука», 1969.
6. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1974, 10, 3.
7. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, В. А. Селезнев. ФГВ, 1976, 12, 2.
8. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1977, 13, 2.
9. А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 233, 6, 1130.
10. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5.
11. А. Г. Мержанов, А. К. Филоненко, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1973, 208, 4.
12. А. К. Филоненко, В. И. Вершинников. ФГВ, 1975, 11, 3.
13. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 703.
14. А. П. Алдушин, А. Г. Мержанов. Докл. АН СССР, 1977, 256, 1133.

ГОРЕНИЕ СИСТЕМ НИОБИЙ — АЛЮМИНИЙ, НИОБИЙ — ГЕРМАНИЙ

В. М. Маслов, И. П. Боровинская, М. Х. Зиятдинов

(Черногловка)

В большинстве работ, посвященных самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), исследуются закономерности горения и взаимодействие реагентов, которые, как правило, составляют пару металл — неметалл [1—3]. Однако существуют и системы металл — металл, образование соединений в которых сопровождается значитель-