

19. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Некрасов Е. И. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения // ФГВ.— 1981.— 17, № 4.— С. 33.
20. Некрасов Е. И., Максимов Ю. М., Зиятдинов М. Х. и др. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // ФГВ.— 1978.— 14, № 5.— С. 26.
21. Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: Справочник.— М.: Металлургия, 1989.

г. Минск

Поступила в редакцию 26/XII 1990

УДК 536.46 : 546.882.261

А. Г. Доруну, Н. А. Мартиросян, С. Л. Харатян

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГОРЕНИЯ СИСТЕМЫ НИОБИЙ — УГЛЕРОД В ПРИСУТСТВИИ АКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ

Рассмотрены процессы горения стехиометрических смесей ниобия с углеродом при замене части сажи на активирующую добавку — фторопласт. Показано, что в присутствии незначительных количеств (0,1—1,0 % по массе) фторопласта смеси приобретают способность гореть без использования каких-либо дополнительных приемов.

В настоящее время в проблеме СВС большое внимание уделяется химической активации процессов горения, особенно в тех случаях, когда в силу тех или иных причин самораспространение фронта затруднено либо не обеспечивается высокий выход целевого продукта [1—3].

В качестве активаторов горения углеродсодержащих систем используются, как правило, добавки газифицирующихся при СВС углеводородных (в том числе, галоидсодержащих) полимеров — поливинилхлорида, хлоркаучука, полиэтилена, политетрафторэтилена и пр. Присутствие подобных добавок, в частности в синтезе карбида титана из титановой губки [2], позволяет резко интенсифицировать процесс СВС, что выражается в значительном увеличении полноты превращения исходных реагентов. С другой стороны, введение в реагирующую смесь газифицирующихся добавок весьма плодотворно при рассмотрении процессов, связанных с ролью и значением газофазного массопереноса в механизме химических, фазовых и структурных превращений в волне СВС. Так, в [3] показано, что присутствие поливинилхлорида или хлоркаучука в синтезе карбида титана приводит к реализации отличного от известного [4], «низкотемпературного» режима горения, обусловленного участием легколетучих хлоридов титана на промежуточных стадиях процесса карбидизации.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования закономерностей горения системы Nb — С в присутствии небольших (до 5 % по массе) количеств политетрафторэтилена (фторопласта). Выбор данной системы в качестве объекта исследования продиктован двумя соображениями. Во-первых, как известно [5], система Nb — С относится к числу трудногорящих: СВС-процесс в ней удается осуществить лишь при использовании мелкодисперсного ($r < 15$ мкм) порошка Nb и поджати образца. В этой связи, необходимость поиска путей активации горения в данном случае очевидна. Во-вторых, несмотря на то, что смесь Nb — С весьма удобна, как модельная система для исследования механизма горения и фазообразования, в этом аспекте она практически не изучена. Использование в качестве активирующей добавки фторопласта обусловлено низкими температурами его разложения [6], а также высокой эффективностью в качестве активатора горения в карбидных системах [2, 3].

Методика эксперимента

Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления по известной методике [7] на цилиндрических образцах диаметром $d = 20$ мм с относительной плотностью $\Delta = 0,6 \div 0,65$ в атмосфере аргона при давлениях $p = 0,5 \div 50$ атм и содержанием фторопласта $0,1-5,0\%$. Использовались порошки ниобия ТУ 48-4-294-73 с размером частиц $r < 50$ мкм, ламповая сажа марки ПМ-16Э с $r < 1$ мкм, порошкообразный фторопласт марки ФТ-4, $r < 10$ мкм. Максимальные температуры горения измерялись вольфрамиевой термопарой диаметром $0,1$ мм. Средние значения скоростей горения u определялись по сигналам нескольких термопар, заделанных на определенном расстоянии друг от друга. В ряде случаев в таблетки предварительно запрессовывались специальные метки — полоски ниобиевой фольги толщиной 100 мкм и шириной $1,0-1,5$ мм.

Сгоревшие образцы подвергались химическому анализу на содержание общего и свободного углерода по известным методикам и рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-0,5. Исследование микроструктуры продуктов и меток проводилось на растровом электронном микроскопе BS-300.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Эксперименты проводились на стехиометрических смесях $Nb + \alpha C + \beta C(-C_2F_4-)_n$ при $\alpha + \beta = 1$, где $\alpha = C_o/Nb$ — стехиометрический коэффициент; $\beta = C_{\phi}/Nb$ — количество углерода, которое должно образоваться при полном разложении данного количества фторопласта, стехиометрический коэффициент.

Предварительные эксперименты показали, что при замене части сажи на фторопласт рассматриваемая система приобретает способность устойчиво гореть; при этом минимальное значение содержания добавки составляет $0,1\%$ от общей массы образца, что соответствует значению $\beta = 0,003$. Одновременно выявлено, что без добавки система $Nb-C$ горит только при использовании порошка Nb марки М-13 при $r < 15$ мкм, $d = 30$ мм и поджатии образца.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены данные рентгенофазового и химического анализов продуктов горения, а также температур и скоростей горения при различных содержаниях фторопласта в смеси. Все образцы горели в автоколебательном режиме, при этом увеличивалась частота пульсаций с ростом β и p_{Ar} . При $p_{Ar} = 3$ атм минимальное значение количества фторопласта, приводящее к самораспространению фронта горения, соответствует $\beta = 0,005$. В данном случае увеличены T и u весьма низки по сравнению с таковыми для бинарной системы; имеет место значительное недогорание — продукт неоднороден и содержит наряду с NbC фазу Nb_2C и непрореагировавшие исходные компоненты. По мере увеличения β (в интервале $0,005-0,02$) температуры горения (см. рис. 1) резко возрастают до $2500-2550^\circ C$ (при $\beta = 0,02$) и с дальнейшим увеличением до $\beta = 0,1$ остаются практически неизменными. Ана-

Рис. 1. Зависимости скорости и температуры горения от содержания фторопласта в смеси ($r < 50$ мкм, $d = 20$ мм).
1 — $p_{Ar} = \infty$ атм; 2 — $p_{Ar} = 1$ атм.

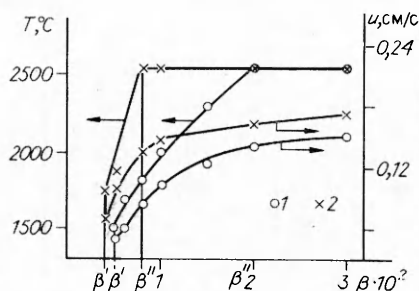


Таблица 1

| β | u , мм/с | T , °С | Наличие С(%) по данным химического анализа | | Данные рентгенофазового анализа |
|---------|------------|----------|--|-----------|---------------------------------|
| | | | Связанный | Свободный | |
| 0,005 | 0,6 * | 1500 | 6,1 | 4,3 | NbC, Nb ₂ C, Nb |
| 0,006 | 0,65 * | 1700 | 6,8 | 4,2 | NbC, Nb ₂ C, Nb |
| 0,008 | 0,85 * | 1830 | 8,7 | 3,2 | NbC, Nb ₂ C, Nb |
| 0,01 | 0,95 * | 2050 | 9,4 | 2,0 | NbC, Nb ₂ C |
| 0,015 | 1,1 * | 2300 | 10,0 | 1,3 | NbC, Nb ₂ C |
| 0,02 | 1,45 * | 2500 | 10,5 | 0,65 | NbC |
| 0,03 | 1,5 * | 2550 | 10,8 | 0,6 | NbC |
| 0,05 | 1,65 * | 2550 | 10,8 | 0,5 | NbC |
| 0,1 | 1,8 * | 2550 | 10,9 | 0,55 | NbC |
| — | 2,5 ** | 2600 | 10,8 | 0,6 | NbC |

* $p_{Ar} = 3$ атм, ниобий полидисперсный $r < 50$ мкм, $d = 20$ мм.** $p_{Ar} = 3$ атм, ниобий марки М-13, $r < 15$ мкм, $d = 30$ мм.

логичным образом изменяется и фазовый состав конечного продукта: при $\beta = 0,005 \div 0,02$ количество примесной фазы Nb₂C, свободных Nb и С уменьшается и при $\beta = 0,02$ продукт представляет собой однофазный карбид ниобия состава NbC_{0,9±0,95} с содержанием свободного углерода не более 0,5—0,6 %. Влияние содержания фторопласта в смеси на скорость горения выражено слабее и проявляется в монотонном росте u с увеличением β во всем исследованном диапазоне его значений.

Обращает на себя внимание то, что повышение давления среды до 10 атм (см. рис. 1) приводит к уменьшению предельного значения β' , при котором становится возможным СВС-процесс, одновременно сдвигая в область меньших содержаний значения β'' , выше которых наблюдается постоянство T и однофазность продукта. Примечательно также, что выше соответствующих значений β'' температуры горения ложатся на одну прямую, независимо от начального значения давления аргона.

С учетом изложенного, представлялось необходимым подробнее исследовать влияние давления инертного газа на закономерности горения. Полученные результаты в виде значений характеристик горения и состава конечного продукта горения смесей с различным β в интервале давлений аргона 0,5 ÷ 30 атм приведены в табл. 2 и на рис. 2.

Из приведенных данных видно, что для определенных значений β существуют соответствующие значения p_{Ar} , ниже которых смеси не горят; при их достижении и дальнейшем росте до значений p_{Ar}'' вынос массы и тепла из реакционной зоны подавляется, T и u растут с одновременным повышением полноты превращения, при достижении $p_{Ar} \geq p_{Ar}'' \geq p_{Ar}''$ наблюдается постоянство как состава продукта, так и характе-

Таблица 2

| p_{Ar} , атм | u , мм/с | T , °С | Наличие С(%) по данным химического анализа | | Данные рентгенофазового анализа |
|----------------|------------|----------|--|-----------|---------------------------------|
| | | | Связанный | Свободный | |
| 1 | 0,5 | 1600 | 5,7 | 4,8 | NbC, Nb ₂ C, Nb |
| 2 | 0,8 | 1950 | 6 | 3,5 | NbC, Nb ₂ C |
| 3 | 0,95 | 2050 | 9,0 | 2,0 | NbC, Nb ₂ C |
| 5 | 1,15 | 2150 | 9,5 | 1,55 | NbC, Nb ₂ C |
| 7 | 1,2 | 2300 | 10,0 | 1,4 | NbC, Nb ₂ C |
| 8 | 1,3 | 2550 | 10,7 | 0,7 | NbC |
| 10 | 1,25 | 2530 | 10,8 | 0,6 | NbC |
| 20 | 1,3 | 2550 | 10,7 | 0,6 | NbC |
| 30 | 1,35 | 2530 | 10,8 | 0,55 | NbC |

Примечание. $\beta = 0,01$, диаметр таблетки 20 мм, $r < 50$ мкм.

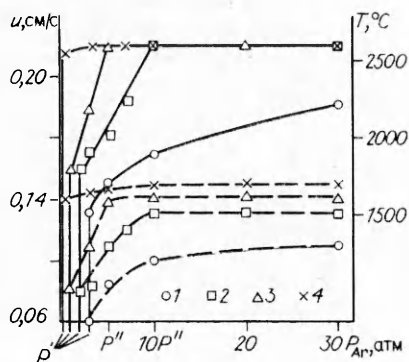


Рис. 2. Зависимости $u(p_{Ar})$ и $T(p_{Ar})$ ($r < 50$ мкм, $d = 20$ мм).

--- скорость горения; — температура; β равно: 1 — 0,005; 2 — 0,008; 3 — 0,015; 4 — 0,02.

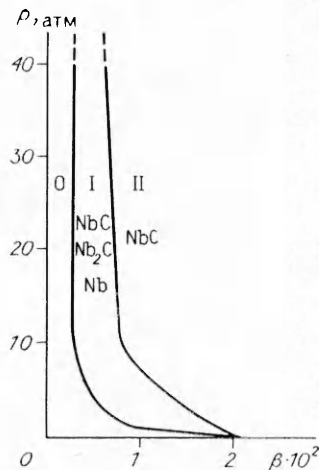


Рис. 3. Диаграмма количество добавки — давление аргона.

ристик горения. Отметим, что для смесей с $\beta = 0,005$ значения p_{Ar}'' в интервале давлений $0,5 \div 50$ атм не достигаются (см. рис. 2). С другой стороны, в этом же диапазоне давлений для смесей с $\beta = 0,02$ имеет место постоянство температуры, скорости и состава продуктов горения.

Экспериментальные данные по зависимостям температур горения и фазового состава продукта от β и p_{Ar} удобно совместить в виде диаграммы количество добавки — давление аргона, представленной на рис. 3, где выделяются три характерные области. В нулевой области добавки оказывается мало для активации СВС-процесса; смеси не горят. В области I процессы горения реализуются и характеризуются низкими значениями температур и скоростей горения и их ростом как с β , так и с p_{Ar} , а также малыми степенями превращения. Существенно отметить, что в области I величины T по абсолютному значению ниже температур плавления ниобия ($T_{пл} = 2740^\circ\text{C}$ [8]), следовательно, в данном случае реализуется механизм, отличный от механизма горения бинарной системы Nb — C, где $T > T_{пл}$. Очевидно, что в данном случае взаимодействие осуществляется при непосредственном участии газовой фазы, что согласуется с наличием сильной зависимости T и u от p_{Ar} .

Одним из возможных путей подобного взаимодействия может быть образование (вследствие реагирования продуктов деструкции фторопласта с ниобием) легколетучих фторидов металла, в частности NbF_3 , посредством которых осуществляется газотранспортный перенос металла к поверхности сажи. В пользу этого предположения говорит наличие значительных количеств NbF_3 в налете, обнаруженном на стенках бомбы. Другим путем газотранспортного массопереноса может служить доставка углерода в виде различных продуктов деструкции фторопласта на поверхность частиц Nb. О правомочности этого механизма свидетельствуют результаты микроскопических исследований продуктов горения и ниобиевых меток: частицы металла и полоски фольги, как правило, сохраняют исходную форму и размер, рост слоев карбидных фаз наблюдается по их периметру.

В области II (см. рис. 3), напротив, СВС-процесс характеризуется температурами горения, большими температуры плавления ниобия и эвтектики Nb + Nb₂C (2350°C [8]), микроструктура продукта при этом имеет вид, характерный для кристаллизации из расплава; а ниобиевые метки утрачивают форму и полностью срастаются с материалом образца. Это обстоятельство, а также близость T к температуре горения бинарной системы Nb — C и характер изученных зависимостей (постоянство T , u при увеличении p_{Ar} , слабый рост u при неизменности T с β) приводят к заключению о том, что в области II реакции с участием

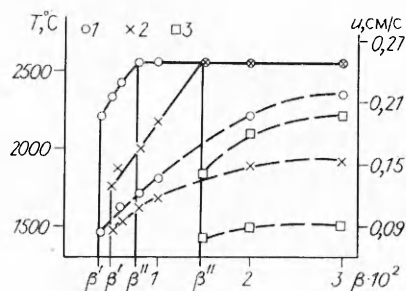


Рис. 4. Зависимости скорости и температуры горения от содержания фторопласта при различной дисперсности ниобия ($p_{\text{Ar}} = 5$ атм, $d = 20$ мм).
 --- u ; — T ; r , мкм: 1 — 40, 2 — 50, 3 — $63 < r < 71$.

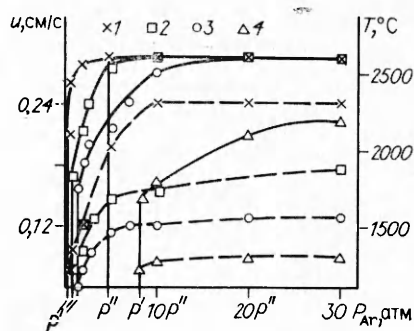


Рис. 5. Зависимости скорости и температуры горения от давления аргона при различной дисперсности ниобия.
 --- u ; — T ; r , мкм: 1 — < 15 , 2 — < 40 , 3 — < 50 , 4 — $63 < r < 71$.

газовой фазы не играют существенной роли, а основной вклад в процесс горения вносит взаимодействие расплавленного ниобия с сажей.

На основе проведенного анализа можно сделать некоторые предположения относительно механизма химической активации процессов горения системы Nb — C.

Активирующая добавка в данном процессе играет двойную роль. С одной стороны, фторопласт увеличивает энергетические ресурсы реагирующей системы, с другой — являясь источником легколетучих промежуточных соединений, обеспечивает газотранспортный массоперенос, уменьшая тем самым имеющиеся кинетические затруднения. Кроме того, возможна прямая активация поверхности частиц реагентов, в частности, за счет восстановления оксидных пленок на металле.

Вклад активирующей добавки в качестве поставщика газообразных переносчиков реагентов наиболее ярко проявляется при малых β (низкотемпературная область I), где ввиду относительно низких температур процесса другие каналы взаимодействия, в частности твердофазный, практически исключены. С повышением содержания фторопласта, вследствие интенсификации массопереноса и увеличения полноты превращения, температуры горения растут и при определенных значениях параметров появляется жидкая фаза (ниобий или эвтектика $\text{Nb}_2\text{C} - \text{Nb}$). В этом случае характер и закономерности процесса лимитируются преимущественно реакциями между жидким ниобием и сажей, формирование продукта протекает посредством кристаллизации из расплава. Другими словами, в высокотемпературной области II значение активной добавки сводится к роли своеобразной «кинетической затравки», стимулирующей процесс взаимодействия при относительно низких температурах, в результате чего $T > T_{\text{пл}}$ и в дальнейшем процесс протекает по механизму жидкость + твердое тело, аналогичному случаю горения мелкодисперсного ниобия с сажей без добавки.

Известно, что процессы горения можно интенсифицировать также посредством увеличения поверхности контакта реагирующих частиц, что достигается, в частности, повышением дисперсности исходных порошков. С этой точки зрения интересно сопоставить экспериментальные данные по закономерностям горения смесей, приготовленных на основе порошков Nb различной дисперсности. На рис. 4, 5 приведены зависимости температур и скоростей горения от β и p_{Ar} при использовании порошков ниобия. Видно, что при уменьшении r значения β' , β'' , p'_{Ar} , p''_{Ar} сдвигаются в область меньших значений (при их одновременном сближении), области I и нулевая в целом сужаются и при $r < 15$ мкм практически исчезают. При увеличении r , напротив, β' , β'' , p'_{Ar} , p''_{Ar}

растут, область *I* расширяется за счет зоны *II*, и уже при $63 < r < 71$ мкм область *II* перестает существовать. Таким образом, полученные данные по влиянию размера частиц Nb на закономерности горения согласуются с приведенными выше соображениями о роли активной добавки в процессе горения системы Nb — С.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что наличие незначительных (до 1 %) количеств фторопласта активизирует процесс СВС в системе Nb — С; она горит без применения каких-либо специальных приемов, при этом достигается достаточно высокая полнота превращения.

2. Обнаружены области параметров β , p_{Ag} , r , где взаимодействие идет по двум различным механизмам: в первом случае (низкотемпературная область) — посредством газофазного транспорта реагентов, во втором (высокотемпературная область) — за счет взаимодействия жидкой фазы (металла, либо эвтектики) с сажей.

3. Выявлены характерные особенности протекания процессов горения в различных областях и сделаны некоторые предположения относительно роли активирующей добавки в этих процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков П. П., Боровинская И. П., Болдырев В. В. Горение смеси молибдена и бора в присутствии активных добавок // ФГВ.— 1977.— 13, № 3.— С. 342—347.
2. Никогосов В. Н., Нерсисян Г. А., Харатян С. Л. и др. СВС-переработка губчатого титана в карбид титана/АН АрмССР. ИХФ.— Препр.— Ереван, 1990.
3. Никогосов В. Н., Нерсисян Г. А., Харатян С. Л. и др. Закономерности и механизм распространения волны горения в системе титан — углерод при наличии галоидсодержащей органической добавки/АН АрмССР. ИХФ.— Препр.— Ереван, 1987.
4. Шкиро В. М., Боровинская И. П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // ФГВ.— 1976.— 12, № 6.— С. 945—949.
5. Мартыненко В. М., Боровинская И. П. // Процессы горения в химической технологии и металлургии/Под ред. А. Г. Мержанова.— Черноголовка, 1975.— С. 127—131.
6. Савада Х. Термодинамика полимеризации.— М.: Химия, 1979.
7. Маслов В. М., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // ФГВ.— 1978.— 14, № 5.— С. 79—85.
8. Стромс Э. Тугоплавкие карбиды.— М.: Атомиздат, 1979.

г. Ереван

Поступила в редакцию 21/ХII 1990

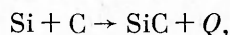
УДК 536.46 : 546.281.161.261

Г. А. Нерсисян, В. Н. Никогосов, С. Л. Харатян, А. Г. Мержанов

ХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ И РЕЖИМЫ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ КРЕМНИЙ — УГЛЕРОД — ФТОРОПЛАСТ

Исследованы механизм и режимы горения смеси Si—С—(—C₂F₄—)_n. Приведены экспериментальные кривые зависимости параметров волны горения смеси от соотношения исходных компонентов, давления инертной среды, температуры источника зажигания, диаметра образцов. Показано, что в зависимости от перечисленных параметров процесс может протекать в двух стационарных режимах: низкотемпературном, когда идет образование только фторидов кремния, и высокотемпературном, когда последовательно образуются фториды и карбиды кремния.

Среди многообразия химических превращений существует множество реакций, которые не могут быть проведены в режиме горения из-за недостаточной их экзотермичности. Значительный интерес представляет реакция получения карбида кремния из элементов:



где $Q = 49$ ккал/моль [1].