

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Бабкин, Ю. Г. Кононенко. ФГВ, 1967, 3, 2.
2. В. С. Бабкин, В. И. Бабушок, В. А. Суюшев. ФГВ, 1977, 13, 3.
3. В. С. Бабкин, В. И. Бабушок, Л. Г. Михайлова. ФГВ, 1979, 15, 6.
4. И. М. Абдурагимов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1974, 19, 5.
5. D. Bradley, A. Mitcheson. Comb. and Flame, 1976, 26, 201.
6. В. И. Водяник. Взрывозащита технологического оборудования. Киев: Техника, 1979.
7. Г. Г. Орлов. ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 1976, 21, 4.
8. Н. И. Коротких, А. Н. Баратов.— В сб.: Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Вып. 5, 1979.
9. H. J. Pasma n et al.— In: Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Elsevier, New York, 1974, p. 185.
10. С. Уао. Loss Prevention, 1974, 8, 1.
11. D. Bradley, A. Mitcheson. Comb. and Flame, 1978, 32, 221.
12. A. E. Catania. La Termotechnica, 1978, XXXII, 5.

## КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

### ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ ТИПА $A_{\text{тв}} + B_{\text{тв}} + C_{\text{г}}$

(на примере системы титан — углерод — водород)

*Н. А. Маргирисян, С. К. Долуханян, А. Г. Мержанов*

(Ереван)

В связи с преимуществами, которые имеет метод СВС [1—3], по сравнению с другими методами получения однофазных сложных тугоплавких соединений (состоящих из трех и более компонентов), представляет интерес изучение механизма горения многокомпонентных смесей. В работах [4—6] исследованы закономерности взаимодействия в системах  $\text{Me}-\text{C}-\text{N}$ ,  $\text{Me}-\text{C}-\text{B}$  и  $\text{Me}-\text{Me}'-\text{Si}$ , выявлены оптимальные условия синтеза целевых продуктов. Однако механизм горения таких многокомпонентных систем практически не изучен.

Большой интерес системы типа  $A_{\text{тв}} + B_{\text{тв}} + C_{\text{г}}$ , где  $A_{\text{тв}}$  — порошкообразный металл,  $B_{\text{тв}}$  — порошкообразный неметалл, а  $C_{\text{г}}$  — газообразный неметалл. Поскольку закономерности горения бинарных систем  $A_{\text{тв}} + B_{\text{тв}}$  и  $A_{\text{тв}} + C_{\text{г}}$  существенно различны, то при горении трехкомпонентной системы следует ожидать большого разнообразия новых эффектов.

В настоящей работе исследовано горение нестехиометрических смесей порошков титана и углерода в среде водорода с целью выяснения общих закономерностей горения систем типа  $A_{\text{тв}} + B_{\text{тв}} + C_{\text{г}}$  и определения условий синтеза однофазных карбогидридов титана. Составляющие бинарные системы титан — углерод и титан — водород довольно подробно изучены в работах [7, 8].

Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления [9] по известной методике [1] в среде газообразного водорода. Использовались порошок титан марки ПТС-12, ламповая сажа и водород электролизной чистоты. Продукты горения исследовались с помощью химического и рентгенофазового анализов. Химический анализ проводился на содержание титана, общего и свободного углерода и водорода; рентгеновский анализ проводился на установке ДРОН-0,5. Скорости горения измерялись методом фоторегистрации [3], а температуры горения — термоэлектрически [10].

В опытах изменялись диаметр таблеток ( $d = 7 \div 30$  мм), относительная плотность таблеток ( $\Delta = 0,4 \div 0,8$ ), дисперсность порошка титана ( $r = 50 \div 315$  мкм), давление водорода ( $p_{\text{H}_2} = 1 \div 0$  атм) и содержа-

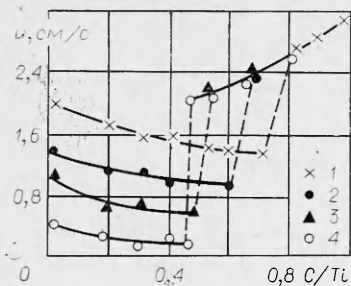


Рис. 1. Зависимость скорости горения от соотношения титана и углерода в исходной смеси;  $d=20$  мм,  $r=50$  мкм,  $\Delta=0,7$ .

$P_{H_2}$ , атм: 1—40, 2—20, 3—10, 4—3.

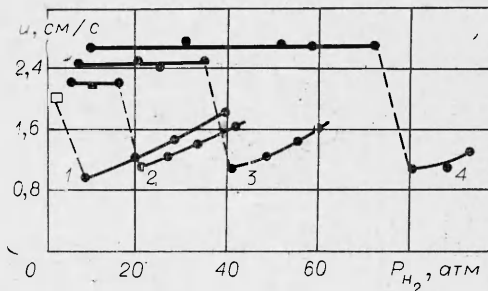


Рис. 2. Зависимость скорости горения от давления водорода;  $d=20$  мм,  $r=50$  мкм,  $\Delta=0,7$ .

1—Ti+0,5C; 2—Ti+0,6C; 3—Ti+0,7C; 4—Ti+0,8C.

ние углерода в исходной смеси от 9,1 до 50%. Из смесей титана с сажей различных составов прессовались цилиндрические таблетки, которые устанавливались в бомбу и сжигались в среде газообразного водорода. Реакция инициировалась от вольфрамовой спирали.

Исследовалась зависимость скорости горения от различных параметров синтеза. Результаты опытов представлены на рис. 1—3. Их анализ показывает, что существуют критические значения  $C/Ti$ ,  $P_{H_2}$ ,  $r$  и  $\Delta$ , при достижении которых скорость горения изменяется очень быстро.

При  $P_{H_2}$  5 атм продуктом горения составов Ti+0,4C и с меньшим содержанием углерода является гидрид титана, а при горении смесей с содержанием углерода 0,5—0,9 в результате СВС образуются карбогидриды титана. Химический и фазовый состав продуктов горения приведен в табл. 1, откуда видно, что метод СВС дает возможность получения карбогидридов титана с массовым содержанием водорода 0,8—0,1% при прямом взаимодействии титана, углерода и водорода.

Для определения оптимальных режимов синтеза карбогидридов исследовано влияние параметров процесса на фазовый и химический состав продуктов горения. В табл. 2 приведены данные по влиянию давления водорода на фазовый и химический состав продуктов горения

Таблица 1

Состав шихты	$g_i, \%$				Фаза
	Ti	$C_{\Sigma}$	$C_c$	$H_2$	
Ti+0,1C	92,81	2,4	2,3	3,84	TiH <sub>2</sub>
Ti+0,4C	88,95	7,48	7,2	3,45	TiH <sub>2</sub>
Ti+0,5C	88,7	10,39	—	0,8	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Ti+0,6C	86,1	12,62	—	0,6	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Ti+0,7C	84,8	14,53	0,07	0,42	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Ti+0,8C	83,5	15,5	0,05	0,34	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Ti+0,9C	82,03	17,5	0,06	0,1	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>

Примечание.  $g_i$  — массовое содержание компонентов,  $C_{\Sigma}$ ,  $C_c$  — общее количество и количество свободного углерода.

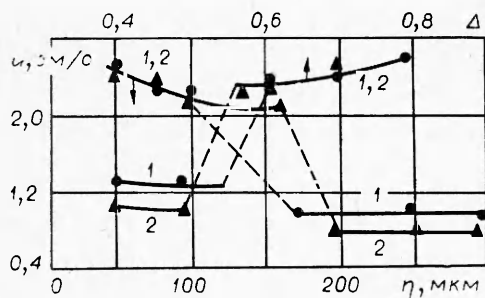


Рис. 3. Зависимость скорости горения от дисперсности титана и от плотности таблетки;  $d=20$  мм,  $\Delta=0,7$ ,  $r=50$  мкм.  
 $p_{H_2}$ , атм: 1 — 30, 2 — 20.

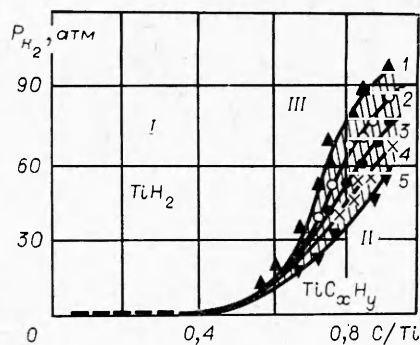


Рис. 4. Зависимость фазового состава продуктов от давления водорода;  $d=20$  мм.  
 1 —  $r=50$  мкм,  $\Delta=0,7$ ; 2 —  $r=100$  мкм,  $\Delta=0,7$ ; 3 —  $r=200$  мкм,  $\Delta=0,7$ ; 4 —  $r=100$  мкм,  $\Delta=0,6$ ; 5 —  $r=315$  мкм,  $\Delta=0,5$ .

смеси  $Ti + 0,6C$  ( $d = 20$  мм,  $\Delta = 0,7$ ,  $r = 50$  мкм). Из приведенных данных следует, что карбогидриды образуются при сравнительно низких давлениях водорода; при  $p_{H_2} > 15$  атм образуется гидрид титана. Подобная закономерность наблюдается и для смесей других составов.

Рис. 4 иллюстрирует зависимость фазового состава продуктов горения от давления водорода. Для смеси каждого состава существует критическое значение давления водорода, ниже которого смесь горит с образованием карбогидрида и выше которого продуктом реакции становится гидрид титана. Значение  $p_{кр}$  растет с увеличением содержания углерода в исходной смеси, причем при больших  $\Delta$  и малых  $r$  кривые  $p_{кр}$  лежат выше.

Таким образом, в области I (см. рис. 4) может быть получен только гидрид титана, в области II — только карбогидриды, а в области III, варьируя условия синтеза, можно получить один из двух указанных продуктов. Ясно, что плотность таблетки и дисперсность титана оказывают определенное влияние на фазовый и химический состав продуктов горения.

Зависимость фазового и химического состава продукта от плотности таблетки приведена в табл. 3 ( $d = 20$  мм,  $r = 50$  мкм). Видно, что образование карбогидрида имеет место (в областях, близких к  $p_{кр}$ ) при относительно высоких плотностях таблетки, тогда как низкие плотности способствуют образованию гидроксида титана. В табл. 4 приведены данные по химическому и фазовому составу продукта горения смеси состава

Таблица 2

$p_{H_2}$ , атм	$g_i$ %				Фаза
	Ti	$C_{\Sigma}$	$C_c$	$H_2$	
3	86,3	12,52	0,1	0,58	$TiC_xH_y$
10	86,24	12,67	0,08	0,65	$TiC_xH_y$
15	86,1	12,6	0,06	0,68	$TiC_xH_y$
30	86,69	12,12	12,0	3,3	$TiH_2$
80	86,0	12,9	12,6	3,4	$TiH_2$

Таблица 3

$\Delta$	$g_i, \%$				Фаза
	Ti	$C_{\Sigma}$	$C_c$	$H_2$	
Ti+0,5C, $p_{H_2}=5$ атм					
0,41	87,81	9,3	8,9	2,71	TiH <sub>2</sub>
0,55	87,80	9,4	9,0	2,68	TiH <sub>2</sub>
0,60	87,78	9,36	9,12	2,7	TiH <sub>2</sub>
0,66	86,08	9,31	0,07	0,82	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
0,73	86,1	9,3	0,07	0,84	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
0,80	86,1	9,29	—	0,9	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Ti+0,6C $p_{H_2}=15$ атм					
0,43	86,09	12,9	12,7	2,4	TiH <sub>2</sub>
0,52	86,7	13,4	13,3	2,35	TiH <sub>2</sub>
0,60	86,3	12,52	0,06	0,55	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
0,64	86,21	12,6	0,08	0,58	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
0,71	86,4	12,3	0,02	0,60	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
0,80	86,6	12,52	—	0,68	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>

Ti + 0,7C в зависимости от дисперсности порошка титана. Данные таблицы свидетельствуют о том, что образование в результате синтеза карбогидрида предпочтительнее при использовании мелкодисперсного титана. Зависимость фазового состава от диаметра таблетки выражена незначительно, при этом увеличение диаметра приводит к повышению содержания водорода в карбогидриде.

Анализ полученных результатов приводит к выводу о существовании двух режимов горения при взаимодействии в системе титан — углерод — водород.

1. Распространение фронта горения связано с реакцией



Углерод, находящийся в смеси, играет роль балласта и в реакции уча-

Таблица 4

$r, \text{ мкм}$	$g_i, \%$				Фаза
	Ti	$C_{\Sigma}$	$C_c$	$H_2$	
315	82,11	13,42	13,1	3,2	TiH <sub>2</sub>
200	82,24	13,31	13,2	3,1	TiH <sub>2</sub>
160	82,23	13,41	13,1	3,0	TiH <sub>2</sub>
100	84,81	14,63	0,07	0,3	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
63	87,79	14,67	0,08	0,4	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
50	84,87	14,7	0,02	0,46	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
50	84,85	14,55	—	0,48	TiC <sub>x</sub> H <sub>y</sub>

Примечание.  $d=20$  мм,  $\Delta=0,7$ ,  $p_{H_2}=40$  атм.

ствия не принимает. При этом температуры горения слишком низки ( $\sim 1000$  К) для протекания реакции взаимодействия титана с углеродом, и продукт горения является двухкомпонентным.

2. Распространение фронта горения связано с реакцией



На этой стадии водород участия в реакции не принимает, так как температуры горения слишком высоки (порядка 2500 К) и превышают предел диссоциации гидрида и карбогидрида. Однако в дальнейшем при остывании  $\text{TiC}_x$  начинает реагировать с водородом и образуется однофазный карбогидрид состава  $\text{TiC}_x\text{H}_y$  (где  $x + y \approx 1$ ). При этом водород занимает в кристаллической решетке не тетра- (как в  $\text{TiH}_2$ ), а октапоры [11]. Других продуктов горения в обоих случаях не образуется.

В зависимости от условий реализуется тот или иной режим горения. Переход от одного режима к другому происходит резко в узком интервале параметров и, таким образом, можно считать, что существуют критические условия смены режимов горения. Эти условия в первую очередь определяются соотношением реагентов в исходной смеси и давлением водорода. При больших содержаниях углерода в смеси в общем случае предпочтительней реализация реакции (2), однако при достижении определенного давления водорода соотношение  $\text{C}/\text{Ti}$  перестает сказываться на ходе процесса. Так, при  $p_{\text{H}_2} = 300$  атм смеси, близкие к стехиометрическому составу, горят с образованием гидрида титана.

Вблизи критических значений  $p_{\text{H}_2}$  и  $\text{C}/\text{Ti}$  оказывается ощутимым также влияние плотности таблетки и дисперсности титана: при больших  $\Delta$  и малых  $r$  (для заданного  $\text{C}/\text{Ti}$ ) увеличивается критическое значение давления водорода. Это становится понятным, если учесть, что высокие плотности таблетки и высокая дисперсность порошка титана облегчают протекание реакции карбидизации [7].

В тех случаях, когда невозможна конкуренция реакций (1) и (2), при любых прочих условиях имеет место реакция гидрирования. Это относится к смесям с  $\text{C}/\text{Ti} \leq 0,4$  (наступает предел горения смесей  $\text{Ti} + x\text{C}$  по содержанию углерода), а также к случаю использования в синтезе порошка титана с  $r \geq 300$  мкм (предел горения нестехиометрических карбидов по дисперсности) и таблеток с насыпной плотностью (предел горения по плотности) [3, 5].

Принимая во внимание изложенное выше, можно объяснить прерывистый характер кривых зависимостей скорости горения в исследуемой системе от различных параметров синтеза: одна из ветвей каждой кривой описывает закономерности, характерные для реакции гидрирования (1), а вторая — для реакции карбидизации (2) [7, 8].

Исходя из проведенных исследований, удается подобрать такие условия синтеза, которые дают возможность получать однофазные карбогидриды титана с максимально возможным содержанием водорода. К этим условиям относятся: использование смесей с соотношением  $\text{C}/\text{Ti} \geq$

Т а б л и ц а 5

Состав шихты	Тип и параметр решетки, А	$g_i, \%$				Расчетная формула
		Ti	$C_\Sigma$	$C_c$	H <sub>2</sub>	
Ti+0,5C	ГЦК, $a=4,2962$	88,7	10,39	—	0,9	$\text{TiC}_{0,5}\text{H}_{0,5}$
Ti+0,6C	ГЦК, $a=4,3152$	86,14	12,72	—	0,68	$\text{TiC}_{0,6}\text{H}_{0,4}$

$\geq 0,45$ , давление водорода ниже критического, а также применение в синтезе мелкодисперсного титана и таблеток с большими диаметрами и плотностями. В табл. 5 приведены характеристики некоторых полученных карбогидридов.

Поступила в редакцию  
8/V 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
2. А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Авт. свид. № 255221, Бюл. изобр., 1971, 10.
3. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений. Отчет ОИХФ АН СССР, Черногоровка, 1970.
4. А. Б. Авакян, А. Р. Баграмян и др.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногоровка, 1975.
5. А. Г. Акопяц, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3.
6. А. Р. Саркисян, С. К. Долуханян. Тез. II Всес. конф. по технологическому горению. Черногоровка, 1978.
7. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногоровка, 1975.
8. С. К. Долуханян, М. Д. Нерсесян и др. Докл. АН СССР, 1976, 231, 3.
9. Н. П. Бахман, А. Ф. Беляев. Горение конденсированных систем. М.: Наука, 1967.
10. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5.
11. Г. В. Самсонов, М. М. Антонова, В. В. Морозов. Порошковая металлургия, 1970, 4.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТРУИ ВОДОРОДА В ВОЗДУХЕ

*Ю. И. Данилов, П. П. Кузнецов, С. А. Клевцур*  
(Москва)

Исследование горения струй нагретого водорода интересно как в плане уточнения представлений о влиянии предпламенных химических реакций на механизм распространения пламени [1], так и в прикладном [2]. Задача данной работы — выяснить размеры факелов горения и определяющие параметры процессов горения высокотемпературных ( $300 \leq T \leq 1700$  К) струй водорода при больших скоростях истечения ( $800 \leq Re \leq 6000$ ).

Экспериментальная установка состояла из системы подачи водорода, электрического нагревателя и открытой рабочей части. Водород пропускался через нагреватель, выполненный в виде трубки, нагреваемой электрическим током, и истекал в воздух через сопло диаметром 1—3 мм. Основная часть экспериментов проведена на установке с горизонтальным направлением оси сопла, контрольные опыты с турбулентными пламенами — на установке с вертикальным направлением оси сопла. В обоих