

ки позволяют сформулировать следующую схему перераспределения примесного кислорода во фронте горения. Частицы титана, покрытые окисной пленкой, входят в зону прогрева и, продвигаясь вдоль нее, увеличивают свою температуру. По мере роста температуры окисная пленка растворяется и примесный кислород гомогенизируется в объеме частиц. Продвигаясь далее по зоне, частицы металла плавятся и жидкий раствор $Ti + O$ поступает в зону распространения.

Поступила в редакцию 1/VII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Мартirosян, С. К. Долуханян, Г. М. Мкртчян и др. Порошковая металлургия, 1977, 7.
2. В. М. Шкиро, В. Н. Доронин, И. П. Боровинская. ФГВ, 1980, 16, 4.
3. Дж. Кэй, Т. Лэби. Таблицы физических и химических постоянных. М., 1962.
4. Физико-химические свойства окислов. Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
5. В. С. Устинов, Ю. Г. Олесов и др. Порошковая металлургия титана. М.: Металлургия, 1981.
6. А. Г. Мержанов, В. Н.Bloшенко. Докл. АН СССР, 1978, 242, 5.
7. Л. Л. Кунин, А. М. Головина и др. Проблемы дегазации металлов. М.: Наука, 1972.
8. Е. Фромм, Е. Гебхардт. Газы и углерод в металлах. М.: Металлургия, 1980.
9. З. С. Каркозов, Л. М. Орлова и др. Диффузионная сварка титана. М.: Металлургия, 1977.
10. А. Г. Мержанов. Archiwun Procesow Spalania, 1974, 5, 1.
11. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Персиян. Исследование структуры волны в СВС-процессах на примере синтеза боридов. Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1980.

САМООЧИСТКА СВС-КАРБИДА ТИТАНА ОТ ПРИМЕСНОГО КИСЛОРОДА

В. Н. Bloшенко, В. А. Боккий, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов
(Черноголовка)

Анализ многочисленных тугоплавких соединений, получаемых к настоящему времени методом СВС, показывает, что в процессе синтеза конечных продуктов происходит их самоочистка от примесей; содержание многих газообразных и легколетучих примесей в конечном продукте оказывается существенно меньшим, чем в исходной шихте [1—4]. В настоящей работе проведено целенаправленное экспериментальное исследование закономерностей самоочистки от примесного кислорода в СВС-системах на примере простейшей системы $Ti + C$. В опытах применялся титан марки ПТС. Традиционно используемая при синтезе TiC методом СВС сажа была заменена порошком графита. Последний получали путем измельчения стержней из спектрально чистого графита с последующим рассевом на фракции. Массовое содержание примесного кислорода в порошке графита $\sim 0,4\%$, в порошке титана — $(0,4—0,6)\%$.

Смесь $Ti + C$ горела в вакууме на установке, схема которой показана на рис. 1. Исследуемый цилиндрический образец 3 диаметром 8 и высотой 20—25 мм помещали на теплоизоляционную подставку 5, которая с помощью специального устройства вместе с исследуемым образцом (без нарушения вакуума в рабочей камере 2) вдвигалась в печь 6. Печь разогревалась электрическим током, максимальная температура печи $\sim 1500^\circ C$. Температуру образца контролировали с помощью вольфрам-рениевой термпары 4, которая вводилась в тонкий канал, просверленный на заданную глубину вдоль образца (диаметр термпары 100 мкм). Образцы поджигали с помощью разогреваемой электрическим током спирали 1. Основные параметры рабочей вакуумной камеры: объем ~ 10 л, макси-

мальная величина вакуума 10^{-5} мм рт. ст., производительность диффузионного насоса 500 л/с.

Методика проведения экспериментов состояла в следующем. В образцах, приготовленных из исходной шихты, определяли содержание примесного кислорода. Затем образцы помещали в печь. После достижения в вакуумной камере заданного давления включали печь и доводили температуру образца до заданного значения $T_{отж}$. Поддерживая $T_{отж}$ постоянной, отжигали образцы в течение определенного времени $\tau_{отж}$. Затем устанавливали необходимую начальную температуру образцов T_0 , поджигали их спиралью и измеряли скорость горения u (в большинстве экспериментов $T_0 = T_{отж}$). После сгорания и остывания образцов их извлекали из вакуумной камеры и определяли содержание примесного кислорода в получившемся карбиде титана¹. Цель эксперимента — установление возможной связи между скоростью горения (регулируемой с помощью различных параметров: дисперсности исходных компонентов, начальной температуры T_0 и т. д.) и концентрацией примесного кислорода в карбиде титана.

На рис. 2 показана зависимость скорости горения и содержания примесного кислорода в карбиде титана от содержания углерода в шихте и T_0 . (Влияния $T_{отж}$ на величину $[O_2]$ не обнаружено.) Видно, что содержание $[O_2]$ в TiC тем меньше, чем выше u . Существенно, что по мере уменьшения скорости горения (см. рис. 2, б) содержание примесного кислорода в конечном продукте оказывается выше, чем в исходной шихте. Незначительное уменьшение u приводит к резкому увеличению $[O_2]$ (на рис. 2, б — участок с $T_0 < 500^\circ C$).

Наиболее ярко эта зависимость проявляется, если скорость горения изменяется в широких пределах, например за счет разбавления исходной шихты конечным продуктом (рис. 3). Верхней и нижней «площадкам» скорости горения соответствуют «площадки» на кривой содержания примесного кислорода. Снижение $[O_2]$ в TiC (по сравнению с концентрацией в исходной шихте) при больших u довольно резко сменяется превышением при малых скоростях горения. Как показали дальнейшие опыты, такой характер изменения концентрации примесного кислорода связан

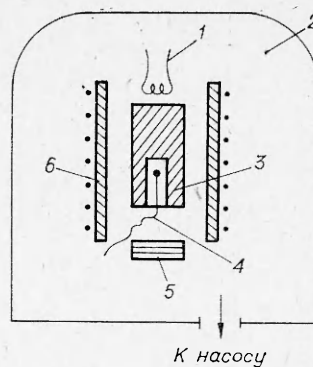


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

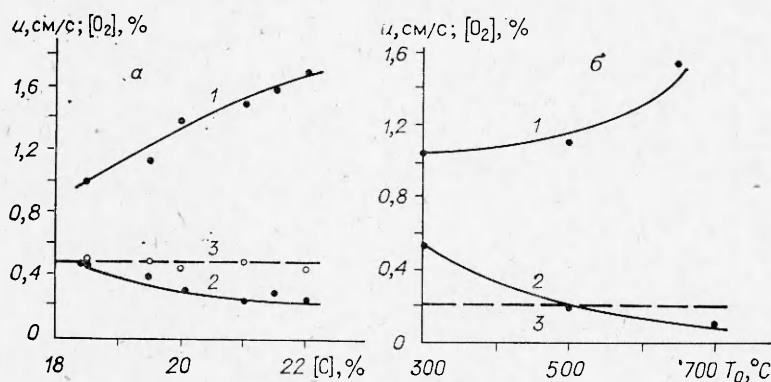


Рис. 2. Зависимости скорости горения (1) и массовой концентрации примесного кислорода (2) в TiC от концентрации углерода в исходной смеси при $T_0 = 700^\circ C$ (а) и начальной температуры образцов для стехиометрической смеси Ti + C (б). Дисперсность порошков Ti, C $\delta < 40$ мкм; $T_{отж} = 700^\circ C$, $\tau_{отж} = 10$ мин, $p = 10^{-5}$ мм рт. ст. 3 — концентрация кислорода в исходной шихте.

¹ Образцы TiC, полученные таким способом, были пористые, прочные, повторяющие исходную форму.

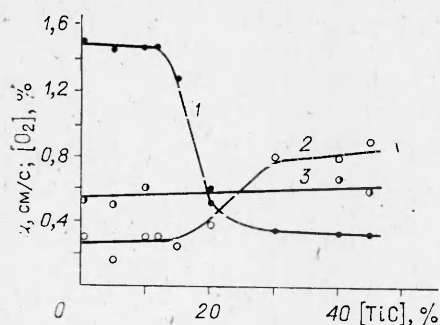


Рис. 3. Влияние содержания разбавителя в исходной смеси на скорость горения (1) и концентрацию кислорода в TiC (2); $T_{отж} = T_0 = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{отж} = 10$ мин, $\delta_{Ti, C} < 40$ мкм, $p = 10^{-5}$ мм рт. ст. 3 — концентрация кислорода в исходной шихте.

лишь с величиной скорости горения, если последнюю изменять за счет следующих параметров: содержания углерода в исходной шихте, начальной температуры, степени разбавления исходной шихты конечным продуктом, дисперсности титана, углерода и разбавителя.

На рис. 4 показана зависимость $[O_2]_{TiC}/[O_2]_{Ti+C}$ от u . Всю плоскость параметров можно разбить на две части. Условная граница на рис. 4 изображена вертикальной штриховой линией; I — область малых скоростей, где $[O_2]_{TiC} > [O_2]_{Ti+C}$ и где не наблюдается какой-либо однозначной корреляции между скоростью горения и концентрацией примесного кислорода. В области II $[O_2]_{TiC} < [O_2]_{Ti+C}$. Здесь (область самоочистки) концентрация примесного кислорода тем меньше, чем выше скорость горения, причем экспериментальные точки группируются вблизи прямой линии.

Согласно [5—7], скорость горения системы Ti + C приблизительно однозначно связана с максимальной температурой. На основании этого можно заключить, что существование области самоочистки, а также значение $[O_2]$ в этой области определяются прежде всего величиной температуры T_r , развивающейся в волне горения: чем выше T_r , тем меньше $[O_2]$ в конечном продукте.

Из рис. 2—4 следует, что изменение u за счет рассмотренных параметров приводит к снижению концентрации примесного кислорода в карбиде титана всего в 2—3 раза. Анализируя зависимость между $[O_2]$ и u в области самоочистки, легко заметить, что для более глубокой очистки необходимо значительно поднять температуру горения. Единственная возможность для этого — существенно увеличить T_0 образцов. Как показали опыты, поднять T_0 выше 1200°C не удается, так как происходит их самовоспламенение. Содержание кислорода при объемном горении оказывается выше, чем в случае послойного горения.

В ряде специальных опытов значительное локальное увеличение температуры горения было достигнуто следующим образом. Образцы после предварительной дегазации поджигали одновременно с двух сторон, так что волны горения распространялись навстречу друг другу и сталкивались. Очевидно, что в момент столкновения в узкой области (ширина которой по порядку величины равна удвоенной ширине волны горения)

Рис. 4. Корреляция между скоростью горения и концентрацией примесного кислорода в TiC. Скорость горения изменялась за счет содержания углерода в исходной шихте (1), степени разбавления конечным продуктом исходной шихты ($\delta_{Ti, C} < 40$ мкм, $T_0 = 700^\circ\text{C}$) (2); начальной температуры образцов ($\delta_{Ti, C} < 40$ мкм, шихта стехиометрическая) (3); процента разбавления конечным продуктом ($\delta_{Ti} = 50-80$ мкм, $\delta_C < 40$ мкм, $T_0 = 700^\circ\text{C}$) (4).

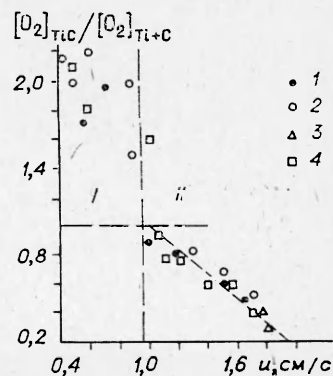
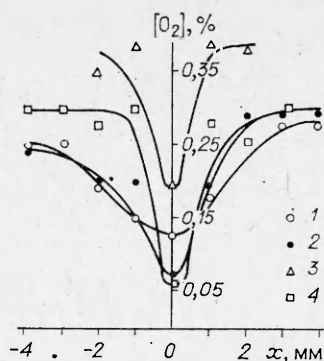


Рис. 5. Распределение концентрации кислорода вдоль образцов при встречном распространении фронтов горения; $p = 10^{-5}$ мм рт. ст., $T_{отж} = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{отж} = 10$ мин.
 $T_0, ^\circ\text{C}$: 1 — 700 ($\delta_{\text{Ti,C}} < 40$ мкм),
 2 — $T_0 = 700$, 3 — 900, 4 — 400 ($\delta_{\text{Ti}} = 80 - 125$ мкм, $\delta_{\text{C}} < 40$ мкм).



должно происходить резкое увеличение температуры. При отсутствии диссоциации продукта и теплопотерь температура в зоне столкновения близка к удвоенной $T_{г.}$

На рис. 5 показано распределение концентрации примесного кислорода вдоль образцов, полученное путем послойного анализа. Нулевая координата выбрана в том месте, где сталкивались волны горения. Видно, что в узкой области величина $[O_2]$ снизилась почти на порядок по сравнению с концентрацией вне ее. Поскольку длина образцов значительно больше ширины фронта горения, плато соответствует $[O_2]_{\text{TiC}}$ при нормальном прохождении волны горения. Видно также, что форма концентрационных кривых не зависит от дисперсности исходных компонентов, температуры отжига, начальной температуры и т. д.

В заключение кратко обсудим механизм увеличения концентрации примесного кислорода в TiC при малых скоростях горения (область I на рис. 4). Можно было бы предположить, что это увеличение целиком обусловлено окислением конечного продукта (карбида титана) в процессе остывания образцов в вакууме за счет кислорода, содержащегося в вакуумной камере. (Легко оценить, что при $p \approx 10^{-5}$ мм рт. ст. концентрация частиц газа в вакуумной камере $\sim 10^{12} - 10^{13}$ см $^{-3}$.) Однако это противоречит экспериментальным данным. Действительно, с падением скорости горения уменьшается и температура, до которой разогреваются образцы в процессе горения. Вместе с температурой (согласно общему правилу) уменьшается интенсивность окисления. Другими словами, в соответствии с принятым предположением содержание примесного кислорода должно было бы падать с уменьшением скорости горения.

Возможен другой механизм. По мере уменьшения скорости горения резко возрастает время пребывания частиц титана в зоне прогрева волны горения ($\tau_{пр} \sim a/u^2$, где a — температуропроводность). Вследствие этого в частицах титана дополнительно растворяется кислорода тем больше, чем больше время пребывания (меньше скорость горения). Дополнительно окислившись, частицы титана входят далее в зону распространения волны горения. Образующийся в этой зоне (и растущий во времени) слой продукта на поверхности частиц частично «запирает» растворенный кислород. Чем больше кислорода успело раствориться в частицах титана

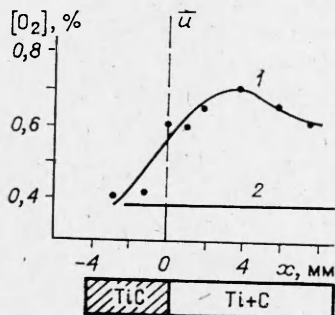


Рис. 6. Распределение концентрации кислорода вдоль потухшего образца ($T_{отж} = 700^\circ\text{C}$, $\tau_{отж} = 5$ мин, $p = 10^{-5}$ мм рт. ст., $T_0 \approx 150 - 200^\circ\text{C}$, $\delta_{\text{Ti}} < 40$ мкм, $\delta_{\text{C}} < 63$ мкм) (1) и концентрация кислорода в исходной шихте (2).

(во время их пребывания в зоне прогрева), тем больше его остается в карбиде титана.

Для проверки этой гипотезы проведены следующие опыты. Изменением температуры и длительности отжига и начальной температуры образцов T_0 добивались таких малых скоростей горения, что фронт горения, распространившись на некоторое расстояние вдоль образца, останавливался — происходило погасание. Таким образом, получался образец, состоящий из двух частей — карбида титана и исходной смеси. После остывания образцы извлекали из вакуумной камеры и измеряли распределение кислорода вдоль образцов. На рис. 6 видно, что перед волной горения (в непрореагировавшей шихте) концентрация кислорода увеличивается почти в два раза (по сравнению с концентрацией кислорода в исходной шихте) и лишь после прохождения волны (в карбиде титана) концентрация снижается.

Поступила в редакцию 1/VII 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Миртиросян, С. К. Долухаян, Г. М. Мкртчян и др. Порошковая металлургия, 1977, 7, 36.
2. В. М. Шкиро, В. И. Доронин, И. П. Боровинская. ФГВ, 1980, 16, 4, 13.
3. Н. А. Мартиросян, Л. В. Минасян, С. К. Долухаян.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. II. Черногловка, 1981.
4. В. М. Шкиро, В. К. Прокудина, И. П. Боровинская. Порошковая металлургия, 1981, 12, 49.
5. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов и др. ФГВ, 1977, 13, 2, 186.
6. Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов и др.— В кн.: Химическая физика процессов горения и взрыва. Горение конденсированных систем. Черногловка, 1977.
7. Т. С. Азатян. Канд. дис. М., 1979.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА УСКОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ ГАЗОВЫМИ СТРУЯМИ

В. З. Касимов, Ю. П. Хоменко

(Томск)

В работах [1—7] приведены обширные экспериментальные данные по ускорению сферических твердых частиц высокоскоростной струей продуктов детонации (ПД) трубчатого заряда ВВ. В [8] проведен численный расчет течения в окрестности фронта детонационной волны с целью объяснения механизма образования струи. В последнее время такие заряды нашли применение для разработки взрывных ударных труб с высоким КПД преобразования энергии ВВ в кинетическую энергию газовой струи, а также в других устройствах [9, 10]. При разработке многоступенчатых метательных систем из трубчатых зарядов [11] возникает задача определения начальной скорости и начального положения частицы в полости заряда, при которых достигается максимум конечной скорости при допустимом уровне аэродинамической нагрузки. С целью

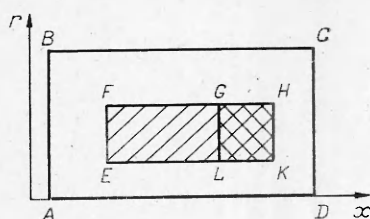


Рис. 1.

ее решения в настоящей статье проводится численное моделирование процесса ускорения частицы высокоскоростной струей ПД.

Рассматривается нестационарное осесимметричное движение ПД, которые предполагаются вязким, нетеплопроводным газом, подчиняющимся реальному уравнению состояния из [11]. Система уравнений газовой динамики в условиях задачи имеет вид