

Приведенные выкладки позволяют объяснить, почему в одних веществах происходит медленное терморазложение без самоускорения (тление, медленное горение, термостарение), а в других случаях самовозгорание переходит в детонацию (бризантные вещества). Такие различия обусловлены выполнением или, наоборот, невыполнением неравенства (4). Полученные условия неустойчивости позволяют также объяснить, почему одно и то же вещество при медленном нагреве может спокойно гореть, а при резком повышении температуры или ударе возникает взрыв: если $t > t_{кр}$, то реакция идет преимущественно в кинетической области, и активная доля вещества успевает уменьшиться за время t настолько, что тепловыделение за счет разложения остатка оказывается недостаточным для значительного механического эффекта разлета продуктов разложения. Чтобы вызвать эффект взрыва, необходим кратковременный нагрев, удар или ударно-волновое воздействие инициирующего вещества, при котором происходит в веществе хемофазовый переход [8].

Рассмотренный вариант описания дериватограмм разлагающихся веществ уравнением $\mu = 1 - \Theta^2$ является простейшим. Структура этого уравнения получена теоретическим путем [9] в предположении, что летучие осколки — продукты разложения — имеют одинаковые и минимальные размеры. В других случаях зависимость $\mu(\Theta)$ резко усложняется [9, 10] и характерные температуры удается вычислить только численными методами, однако принцип расчета сохраняется. Если для данного вещества известна температура интенсивной деструкции, зависимость $\mu = 1 - \Theta^2$ можно рассматривать просто как наиболее доступную аппроксимирующую функцию для получения решения в первом приближении.

*Поступила в редакцию 24/V 1982,
после доработки — 17/I 1983*

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
2. Р. М. Асеева, Г. Е. Заиков. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.
3. В. А. Кириллин, В. В. Сычев, А. Е. Шейндлин. Техническая термодинамика. М.: Наука, 1979.
4. О. Ф. Шленский. Тепловые свойства стеклопластиков. М.: Химия, 1973.
5. А. А. Аскадский. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981.
6. О. Ф. Шленский, Н. И. Ермилова. Докл. АН СССР, 1981, 261, 4.
7. Л. Н. Аксенов, А. Г. Шашков, О. Ф. Шленский. ИФЖ, 1982, XLII, 6.
8. О. Ф. Шленский, Г. Г. Мурашов. Докл. АН СССР, 1982, 264, 1.
9. О. Ф. Шленский, Е. А. Баранова. Докл. АН СССР, 1982, 266, 2.
10. О. Ф. Шленский, Г. М. Берман, Б. Ф. Хасин. Сообщ. АН ГрССР, 1977, 86, 2.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМЕСИ ТИТАНА С САЖЕЙ И БОРОМ НА ВОЗДУХЕ

*В. А. Елизарова, В. И. Розенбанд, И. В. Бабайцев,
В. П. Герусова, В. В. Барзыкин*

(Черноголовка)

Смеси титана с сажей и бором являются исходными шихтами для получения наиболее распространенных продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) — карбида и бориды титана [1]. Эти шихты, присутствуя на различных стадиях технологического процесса (смешение, сушка, хранение, транспортировка), являются тем более пожароопасными, что тушение их сопряжено со значительными трудностями из-за большой экзотермичности реакций образования TiC,

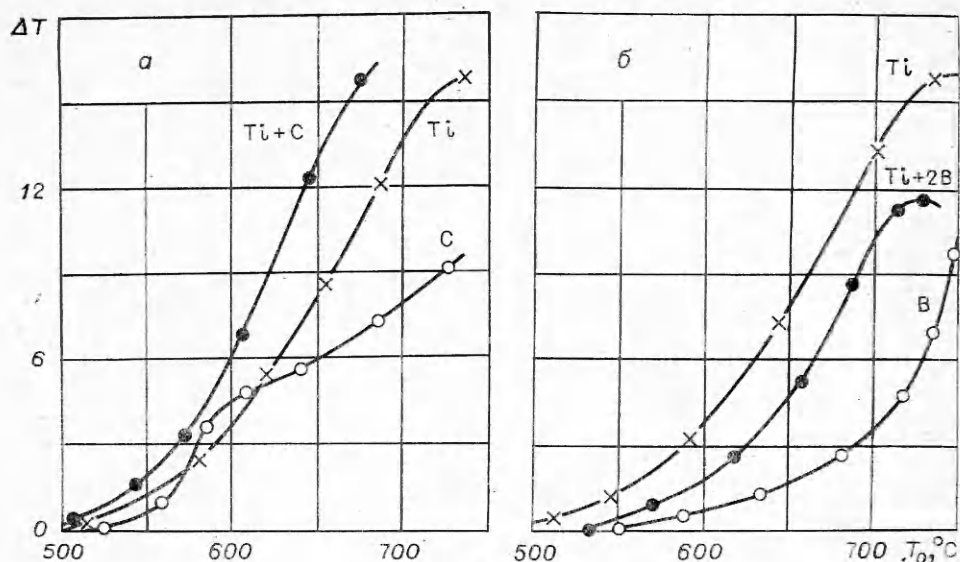


Рис. 1.

TiB_2 и наличия в шихтах собственного окислителя (С, В). Вследствие этого, изучение предшествующего воспламенению низкотемпературного окисления смеси титана с сажей и бором на воздухе имеет большую практическую важность. Одновременно исследование этого процесса представляет и несомненный научный интерес, поскольку в такой шихте возможно параллельное протекание конкурирующих реакций окисления титана и сажи, титана и бора.

Изучение низкотемпературного окисления на воздухе шихты титана с сажей и титана с бором проводилось неизотермическим термографическим методом при линейном нагреве вещества с заданной скоростью на установке, описанной в работе [2]. Использовались порошки: магнийтермического титана ТУ-10-0, 7-77 двух марок: мелкий № 1 (размер частиц <180 мкм) и крупный № 2 (размер частиц от 180 до 630 мкм), сажи марки ПМ-15ТС (удельная поверхность ~ 18 м²/г) и мелкодисперсного кристаллического бора с чистотой $\sim 98\%$. В ходе эксперимента определялась зависимость разности температур между блоками с исследуемой шихтой и инертным веществом ΔT , характеризующая тепловыделение реакции окисления, от температуры блока T_0 .

На рис. 1, а представлены кривые $\Delta T(T_0)$ для навески стехиометрической шихты $Ti + C$ массой 0,08 г ($Ti/C = 4/1$), а также отдельно для титана и сажи в количествах, соответствующих этому составу; на рис. 1, б — аналогичные кривые для стехиометрической шихты $Ti + B$ ($Ti/B = 2,2/1$) массой 0,09 г, а также для соответствующих количеств титана и бора. Масса титана в обеих шихтах одинакова и равна $\sim 0,06$ г. Скорость нагрева составляла 10 град/мин. Из рисунка видно, что для шихты $Ti + B$ основное тепловыделение связано с окислением титана. Бор начинает окисляться при более высоких температурах, чем титан, и, как следствие этого, окисление шихты на начальной стадии происходит менее интенсивно, чем окисление титана. Обратная картина наблюдается при окислении на воздухе шихты $Ti + C$. В этом случае, хотя сажа и начинает окисляться при более высоких температурах, чем титан, окисление на воздухе шихты происходит более интенсивно, а при скорости нагрева выше 10 град/мин наблюдается даже ее воспламенение. Это соответствует данным работы [3], согласно которым воспламенение стехиометрической шихты $Ti + C$ протекает более бурно, чем воспламенение чистого титана, и носит взрывной характер.

Таким образом, в отличие от бора, добавление сажи к титану приводит к увеличению скорости тепловыделения реакции окисления. Этот

результат представляется до некоторой степени неожиданным, поскольку, как видно из рис. 1, окисление бора и сажи начинается примерно при одних и тех же температурах, а тепловой эффект на единицу массы кислорода при образовании B_2O_3 в 2,2 раза больше, чем при образовании CO_2 , и в 3,8 раза больше, чем при образовании CO , вследствие чего кривая $\Delta T(T_0)$ для бора идет круче, чем для сажи.

С, %	$\Delta T_{\max}/m_0$	С, %	$\Delta T_{\max}/m_0$
0	27,0	12	40,0
2	31,0	20	44,6
4	34,0	30	44,0
6	36,0	40	40,0
10	38,4	50	25,2

Для выяснения того, насколько этот эффект интенсификации скорости тепловыделения реакции окисления при добавлении к титану углерода зависит от содержания сажи в шихте, проводили термографическое исследование смеси титана № 2 с сажой при содержании углерода в шихте от 2 до 50%. Как следует из таблицы, в которой приведена зависимость отношения максимальной величины реакционного разогрева ΔT_{\max} к массе навески шихты $m_0 = 0,05$ г, в широком диапазоне процентного содержания углерода в шихте (примерно от 2 до 40%) добавка углерода приводит к увеличению реакционного тепловыделения. И только при дальнейшем разбавлении шихты углеродом интенсивность тепловыделения уменьшается, так как тепловой эффект реакции окисления углерода существенно ниже теплового эффекта реакции окисления титана.

Для выяснения механизма низкотемпературного окисления шихт титана на воздухе на дериватографе системы Эрдеи, Ф. Паулика и И. Паулика проведены термогравиметрические исследования шихт титана № 2 с сажой с различным массовым содержанием углерода (от 4 до 50%) стехиометрической шихты $Ti + B$, а также исходных компонентов этих шихт. Применение термогравиметрического метода позволяет разделить две идущие параллельно экзотермические реакции $Ti + O_2$ и $C + O_2$, поскольку первая идет с увеличением массы, а вторая с ее уменьшением из-за образования газообразных продуктов. В экспериментах определяли зависимость от времени привеса массы образца Δm , реакционного разогрева ΔT и абсолютной температуры блока с образцом T_0 . На составах с содержанием углерода $>10\%$ отмечен настолько резкий срыв на кривой $\Delta T(t)$, что он приводит к появлению пика даже на кривой абсолютной температуры $T_0(t)$. При содержании углерода 4 и 10% зависимость $\Delta T(t)$ более плавная и близка к полученной для чистого титана.

На рис. 2, а приведены кривые $\Delta T(T_0)$ и $\Delta m(T_0)$, полученные для стехиометрической смеси $Ti + C$ (кривая 1) при $m_0 = 0,6$ г, а также для навесок Ti и C массой 0,48 и 0,12 г, соответствующих количеству титана и сажи в шихте (кривые 3 и 2). Поскольку интерес представляет только качественный вид кривых и характерные температуры развития процесса окисления, на вертикальных осях масштабы не приведены. Судя по весовым кривым, само окисление Ti начинается при температурах $\sim 400^\circ C$, сажи — $520^\circ C$. Естественно, что в зависимости от физико-химических свойств порошков титана и сажи (удельная поверхность, дисперсность, примеси и т. д.) соотношение этих температур может меняться. Как видно из рис. 2, а, кривая $\Delta m(T_0)$ для шихты $Ti + C$ 80/20 непопотнона. Первоначальное увеличение массы, связанное с окислением титана, сменяется резкой ее убылью после начала окисления углерода. В дальнейшем масса образца опять повышается. Из рис. 2, а видно, что резкий срыв кривой $\Delta T(T_0)$ для шихты $Ti + C$ не может объясняться просто сложением тепловыделения реакций окисления титана и углерода, так как экзoeffект у шихты значительно сильнее.

Другой вид (см. рис. 2, б) имеют кривые $\Delta T(T_0)$ и $\Delta m(T_0)$ для стехиометрической шихты $Ti + B$ (общая масса навески 0,7 г, массы титана и бора 0,48 и 0,22 г соответственно). В этом случае заметное окисле-

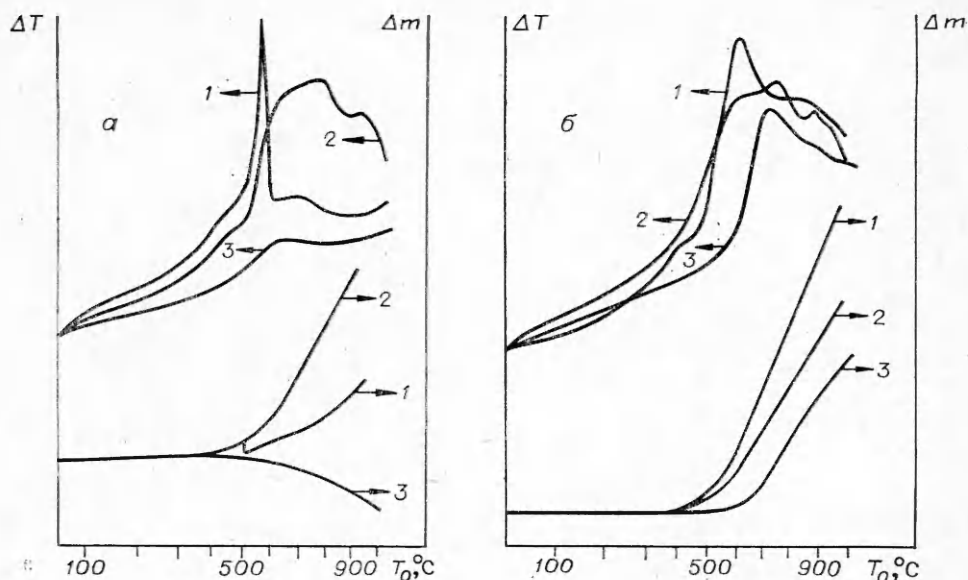


Рис. 2.

ние бора начинается при температурах $\sim 550^\circ\text{C}$ и идет с увеличением массы, связанным, очевидно, с образованием конденсированной B_2O_3 . При этом тепловыделение реакции окисления бора существенно выше, чем у сажи, а экзоэффект (кривая $\Delta T(T_0)$) реакции окисления шихты $\text{Ti} + \text{B}$ есть практически сумма экзоэффектов реакций окисления титана и бора. Однако, хотя навеска шихты $\text{Ti} + \text{B}$ и несколько больше навески $\text{Ti} + \text{C}$, обусловленного реакционным разогревом пика на кривой зависимости $T_0(t)$ не наблюдается, т. е. окисление шихты протекает более спокойно.

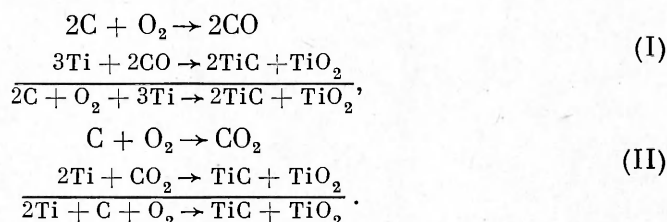
Таким образом, приведенные выше данные термографических и термогравиметрических исследований свидетельствуют о том, что хотя скорость тепловыделения реакции окисления бора и выше, чем углерода, окисление углерода в шихте $\text{Ti} + \text{C}$ приводит к существенно более сильному суммарному тепловыделению, чем в случае шихты $\text{Ti} + \text{B}$. Этот эффект не может быть обусловлен большей скоростью реакции окисления углерода, чем бора, так как из весовых кривых на рис. 2 видно, что в исследуемом диапазоне температур скорость окисления бора выше скорости окисления углерода. На основании этого можно сделать вывод о сложном характере процесса низкотемпературного окисления шихты $\text{Ti} + \text{C}$ на воздухе в отличие от шихты $\text{Ti} + \text{B}$, для которой характерно практически независимое параллельное окисление титана и бора.

Для выяснения причин этого явления проведен рентгенофазовый и химический (на связанный углерод) анализ образцов стехиометрической шихты $\text{Ti} + \text{C}$ после ее нагрева на воздухе со скоростью 10 град/мин до температуры 650°C . Результаты анализов показали наличие в шихте фазы карбида титана TiC и содержание связанного углерода $\sim 2\%$, что соответствует $\sim 10\%$ стехиометрического карбида титана. При анализе шихты $\text{Ti} + \text{B}$, нагретой таким же образом, борида титана в продуктах не обнаружено. Образование TiC может объяснить интенсивное тепловыделение, наблюдаемое при окислении шихты титан — сажа, поскольку тепловой эффект реакции образования карбида титана достаточно велик ($\sim 0,8$ ккал/г). Однако механизм образования TiC неясен, так как известно, что прямое заметное взаимодействие между титаном и сажой связано с капиллярным растеканием титана при температурах, больших температуры плавления титана (1680°C) [4]. Об этом же свидетельствуют результаты работы [3], в которой при нагреве смеси $\text{Ti} + \text{C}$ в атмосфере аргона до 1200°C не наблюдалось тепловыделения, связанного с

образованием TiC, а данные рентгенофазового анализа не указывали на его наличие, т. е. при этих температурах твердофазное взаимодействие титана с углеродом невозможно.

В настоящих экспериментах при низкотемпературном окислении шихты Ti + C на воздухе карбид титана образуется уже при температурах ~600°C. Высказано предположение, что образование TiC связано с взаимодействием Ti с газообразными продуктами окисления углерода CO или CO₂. В этом случае реакция идет через газовую фазу и скорость ее может быть достаточно велика. Для проверки возможности протекания такого процесса на ЭВМ в диапазоне температур до 2000°C проведены термодинамические расчеты равновесного состава продуктов реакции бинарных систем Ti + CO и Ti + CO₂ при различном соотношении исходных компонентов по программе, основанной на принципе минимизации термодинамического потенциала [5].

Из результатов расчетов следует, что в достаточно широком диапазоне соотношений титана с CO и CO₂ действительно возможно образование TiC. В получаемой в настоящих экспериментах области температур (<1000°C) образование TiC возможно при содержании титана свыше 60% (при меньшем содержании титана образуется TiO₂). Такая ситуация реально может осуществляться в порах порошка из-за уноса CO и CO₂ наружу, а также кинетических или диффузионных затруднений реакции окисления углерода. Таким образом, можно предположить, что при низкотемпературном окислении шихты титан — углерод на воздухе наряду с окислением титана возможно также протекание реакции по одной из двух схем (как показывают расчеты, взаимодействие TiO₂ с CO или CO₂ при T < 1000°C термодинамически невозможно):



При этом на 1 г окислителя (кислорода) по схеме (I) выделяется 10 ккал тепла, а по схеме (II) — 8,7 ккал, тогда как, например, при окислении титана — 7 ккал, а при окислении C до CO и CO₂ — 1,65 и 2,94 ккал тепла соответственно (при параллельном независимом окислении шихты Ti + B на 1 г кислорода выделяется ~6,5 ккал). Поэтому окисление шихты Ti—C на воздухе по схемам (I) и (II) с образованием TiC должно быть сильноэкзотермичным, что и объясняет отмеченные выше особенности протекания процесса. Как следствие этого, несмотря на меньшую экзотермичность реакции окисления углерода по сравнению с бором, шихта Ti + C является более пожароопасной, чем шихта Ti + B.

Проведенные исследования показывают, что окисление шихты титан — углерод, вероятно, протекает по более сложному механизму, связанному с транспортом газообразных продуктов окисления углерода и участием их в окислении титана. При этом характер этого процесса зависит от соотношения титана и углерода в исходной смеси и может быть разнообразным. На рис. 3 приведены весовые кривые $\Delta m(T_0)$ для навесок $m_0 = 0,5$ г шихт титан — углерод с содержанием углерода 4, 10, 20, 30, 40 и 50% (кривые 1—6 соответственно). Если при нагреве шихты с 4 и 10% углерода рост массы монотонно возрастает, практически аналогично кривой для титана, то при содержании углерода 20 и 30% после начала окисления углерода наблюдается уменьшение массы. При содержании углерода 40 и 50% первоначальный плавный рост массы, связанный с окислением титана, увеличивается после начала окисления сажи скачком. Можно предположить, что причина этого явления связана с различной кинетикой реакции взаимодействия Ti с CO

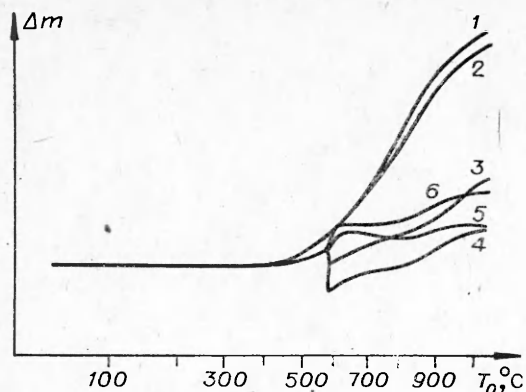


Рис. 3.

или CO_2 . При больших концентрациях CO или CO_2 в порах шихты (когда исходная концентрация углерода велика) реакция взаимодействия Ti с CO или CO_2 идет с образованием TiO_2 . Если этот процесс протекает достаточно быстро (защитная окисная пленка состоит из одного TiO_2), то образующиеся при окислении углерода CO или CO_2 не успевают уноситься из образца и привес возрастает. В случае же малых концентраций CO и CO_2 (когда исходная концентрация углерода невелика) реакция взаимодей-

ствия титана с CO и CO_2 идет с образованием TiC , TiO_2 и если скорость этого процесса не очень велика (образуется двойной защитный окисный слой или слой оксикарида), то CO и CO_2 могут успевать уходить из образца и вес его будет уменьшаться. Возможно также, что имеет место просто кинетическая зависимость скорости реакции взаимодействия титана с CO или CO_2 в области образования карбида титана, когда с увеличением концентрации этих газов скорость реакции возрастает. Однако эти объяснения чисто качественные и для их подтверждения требуется проведение специальных исследований.

В заключение авторы благодарят Л. Ф. Афанасьеву за проведенные термодинамические расчеты.

Поступила в редакцию 23/IX 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская. Докл. АН СССР, 1972, 204, 2.
2. В. А. Грива, В. И. Розенбанд. ФГВ, 1978, 14, 2.
3. Л. Ф. Афанасьева, Е. В. Черненко, В. И. Розенбанд.— В кн.: Проблемы технологического горения. Т. II. Черноголовка, 1981.
4. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6.
5. А. Г. Мержанов, М. М. Китаин и др. Докл. АН СССР, 1977, 237, 2.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ЗА ФРОНТОМ ПРИ ДВУХСТАДИЙНОЙ РЕАКЦИИ

Л. В. Альтшулер, Н. А. Григорьев
(Москва)

Рассматривается движение ударной волны по реагирующей среде, для которой характерны реакции, проходящие в разных временных масштабах. Предполагается, что первая реакция проходит мгновенно в плоскости фронта. Объектом исследования является последовательность изотермической реакции с тепловым эффектом Q_1 и более медленной эндотермической реакции разложения инертного компонента, проходящей с поглощением энергии Q_2 при выполнении условия

$$|Q_2| \ll Q_1. \quad (1)$$

Эндотермическая реакция характеризуется двумя параметрами: Q_2 и τ_2 — характерным временем реакции. Кинетика реакции описывается уравнением

$$d\lambda/dt = -\lambda/\tau_2, \quad (2)$$