

В некоторых случаях (см. рисунок, а) наблюдается даже гашение пламени на некотором расстоянии от места зажигания.

В случае разбавления кислорода аргоном заметны более высокие скорости распространения пламени по сравнению со случаем разбавления азотом. Это обусловлено, на наш взгляд, более высокой модельной теплоемкостью азота. С повышением содержания кислорода в окислительной среде скорость распространения пламени возрастает из-за роста скоростей химических реакций, а также из-за более интенсивного нагрева и газификации твердого материала в силу увеличения температуры пламени. Однако при переходе от азота к аргону и изменении содержания кислорода в окислительной среде ни характер кривых зависимости $v(U)$, ни положение их максимумов практически не изменяются, что свидетельствует о вероятном отсутствии нетепловой специфики азота по сравнению с аргонem (такая специфика выявлена в [10, 11] для газофазных пламен) и тем самым о влиянии поля на пламя в настоящих экспериментах преимущественно по механизму «ионного ветра». При этом, однако, нельзя отрицать и возможную существенную роль влияния электрического поля на химическую кинетику. Окончательный ответ на вопрос о механизме влияния поля должны дать последующие эксперименты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаутон Д., Вейнберг Ф. Электрические аспекты горения.— М.: Энергия, 1976.
2. Степанов Е. М., Дьячков Б. Г. Ионизация в пламени и электрическом поле.— М.: Металлургия, 1968.— 311 с.
3. Малиновский А. Э. Роль заряженных частиц в процессах горения и взрыва // Социалистическая реконструкция и наука.— 1934.— № 7.— С. 24—37.
4. Jagers H. C., Von Engel A. The effect of electric fields on the burning velocity of various flames // Combust. Flame.— 1971.— 16, N 3.— P. 275—285.
5. Дашевский В. Н. Воздействие электрического поля на процесс фильтрационного горения // Электрофизика горения.— Чебоксары: ЧувГУ, 1990.— С. 44—45.
6. Mayo P. J., Watermeier L. A., Weinberg F. J. Electrical control of solid propellant burning // Proc. Roy. Soc.— 1965.— A 284, N 1399.— P. 488—498.
7. Абруков С. А., Исаев Н. А. К вопросу о влиянии электрического поля на горение конденсированных систем // ФГВ.— 1975.— 11, № 1.— С. 77.
8. Баранов А. А., Булдаков В. Ф., Шелухин Г. Г. Влияние электрического поля на скорость горения гетерогенных конденсированных систем // Там же.— 1976.— 12, № 5.— С. 43.
9. Гуляев Г. А., Понков Г. А., Шебеко Ю. Н. О влиянии постоянного электрического поля на горение смеси пропан — бутан с воздухом // Там же.— 1985.— 24, № 4.— С. 24—25.
10. Фялков А. Б., Ларионова И. А., Калинин К. Я. и др. Роль молекулярного азота в формировании ионов в пламени // Электрофизика горения: Тез. докл. XIV Всесоюз. семинара по электрофизике горения.— Челябинск: ЧувГУ, 1991.— С. 8—9.
11. Гуляев Г. А., Понков Г. А., Шебеко Ю. Н. Об эффектах синергизма при совместном действии электрического поля и инертного разбавителя на газофазные пламена // ФГВ.— 1987.— 23, № 2.— С. 57—60.

г. Балашиха

Поступила в редакцию 27/IX 1991

УДК 621.762.32 : 621.762.016(088.8)

О. Ю. Ефимов, Н. Г. Зарипов, В. Н.Bloшенко, В. А. Бокий

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫДЕЛЕНИЙ СВОБОДНОГО С В TiC, ПОЛУЧЕННОГО СИНТЕЗОМ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

Исследована морфология выделений свободного углерода в карбиде титана, полученного методами СВС и теплового взрыва, и рассмотрены механизмы образования выделений в зависимости от температуры горения. Показано, что независимо от состояния углерода в исходной смеси и типа реакции в TiC при температуре горения менее 2400 °C наблюдаются остатки непрореагировавшего углерода, при $T_r = 2400 \div 2700$ °C — пленки графита, выстилающие поверхности пор, и при $T_r > 2700$ °C углерод входит в состав эвтектики TiC — C. Непрореагировавшая сажа выносится из

зоны реакции примесными газами, графит сохраняется из-за образования около него крупной поры и невозможности миграции к нему жидкого Ti даже при гомогенной исходной шихте, пленки выносятся на поверхности пор фронтом кристаллизации. При $T_r > 2700^\circ\text{C}$ меняется направление кристаллизации карбидного тела с объемной на рост зерен с поверхности пор внутрь, в связи с чем большинство эвтектик TiC — C расположены внутри карбидного тела и не контактируют с поверхностью пор. Морфология выделений свободного углерода — надежный индикатор температуры горения.

При получении карбида титана стехиометрического состава синтезом из элементов (СВС или тепловой взрыв) в конечном продукте всегда отмечается присутствие свободного углерода [1—3]. В зависимости от условий синтеза его количество может составлять от десятых долей до нескольких процентов. Но данные о том, где и в каком виде в карбидном теле находятся выделения свободного углерода, а также информация о механизмах формирования углеродной фазы в карбидном теле в литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе рассмотрено изменение морфологии и механизмы формирования выделений свободного углерода в карбиде титана в зависимости от температуры синтеза.

При получении образцов для исследований использовали порошок титана марки ПТМ, сажу марки П803 и графит полифракционного состава с максимальным размером частиц < 63 мкм. В шихту добавляли 5% углерода в избытке. В экспериментах варьировали величину максимальной температуры горения T_r от 2200 до 3100°C , температуру измеряли вольфрамниевыми термомпарами и оптическим пирометром. Для сравнения изучали морфологию выделений свободного углерода в «псевдоплавленном» TiC, полученном методом теплового взрыва [4].

Изломы и металлографические шлифы образцов исследовали методами оптической (Neophot-32) и растровой электронной микроскопии (JSM-840A). Использование режима вторичных электронов при низких ускоряющих напряжениях (3—5 кВ) в сочетании с режимом сопро при 10—20 кВ позволило надежно идентифицировать выделения свободного углерода, так как на шлифах они практически неотличимы от пор, расслоений и других дефектов микроструктуры. Дополнительный контроль наличия углеродных фаз осуществляли методами микрорентгеноспектрального анализа на приборе Superprobe-733. Рентгеновский фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-4М.

Рассмотрим морфологию выделений свободного углерода в зависимости от температуры горения.

При горении смеси титана с сажей непрореагировавшая сажа обнаруживается в конечном продукте до $T_r \sim 2500^\circ\text{C}$. Она оседает на боковых поверхностях образцов монолитным слоем и в отдельных порах — в виде рыхлых скоплений, размеры и количество которых уменьшаются с увеличением температуры синтеза (рис. 1). Внутри карбидного тела остаточная сажа не обнаруживается, что не позволяет рассматривать ее как фазу, связанную с карбидным телом.

В отличие от сажи, частицы непрореагировавшего графита наблюдаются внутри карбидного тела в виде округлых включений с характерным рельефом (на изломах и шлифах) до $T_r \sim 2400^\circ\text{C}$. В области температур реакции ~ 2300 — 2400°C внутри частиц графита обнаруживаются сначала одиночные, затем разветвленные прослойки карбида титана (рис. 2).

При $T_r \sim 2300$ — 2700°C избыточный углерод независимо от его состояния в шихте (сажа или графит) выделяется на поверхностях пор в виде пленок с характерным рельефом и слоистой по толщине структурой, что дает основание идентифицировать углерод в пленках как графит (рис. 3, 4). Данные пленки обычно с толщиной менее 2—3 мкм располагаются островками в углубленных деталях рельефа пор по границам зерен карбида, выходящих на поверхность, и весьма редко покрывают зерна целиком.

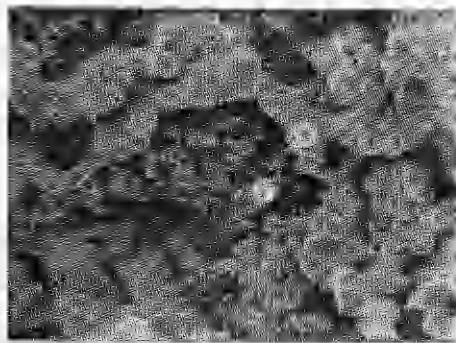


Рис. 1. Скопление непрореагировавшей сажи в порах TiC; С — сажа, К — карбид, излом; РЭМ, Sei, 5 кВ, $\times 1500$.

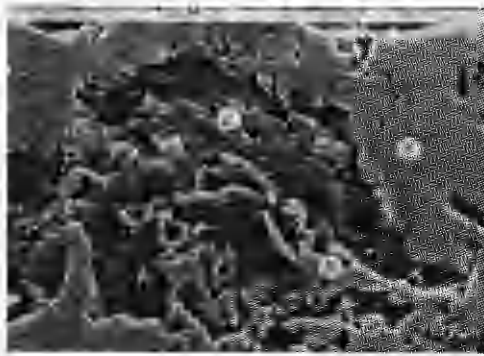


Рис. 2. Непрореагировавшая частица графита с прослойками TiC внутри; шлиф, РЭМ, Sei, 15 кВ, $\times 2000$.

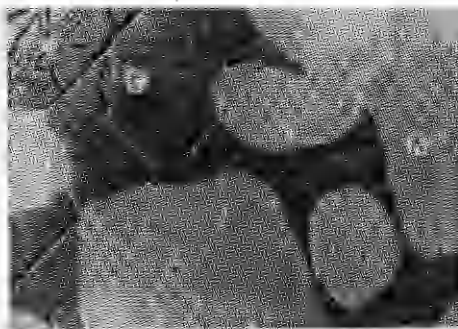


Рис. 3. Пленка графита на поверхности пор; поверхность поры на изломе, РЭМ, Sei, 5 кВ, $\times 2000$.

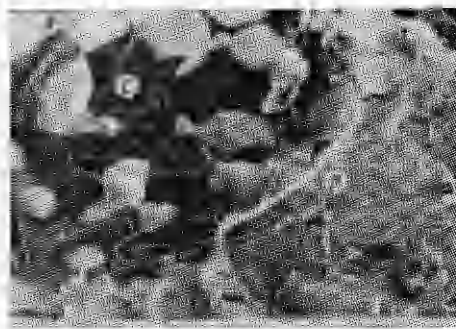


Рис. 4. Пленка графита на поверхности пор (слева вверху) и излом карбидного тела (справа внизу); излом, РЭМ, Sei, 5 кВ, $\times 2500$.

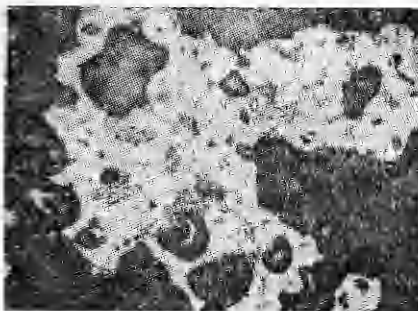


Рис. 5. Пластинчатая эвтектика TiC — С в карбидном теле; шлиф, «Neophot-32», $\times 400$.

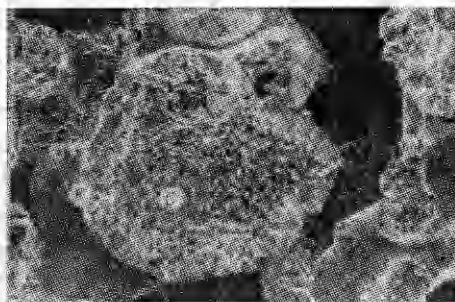


Рис. 6. Неполностью прореагировавшая частица графита на изломе карбидного тела в окружении крупных пор; излом, РЭМ, Sei, 10 кВ, $\times 1000$.

При $T_r > 2700^\circ\text{C}$ свободный углерод выделяется в составе эвтектики TiC — С (рис. 5). В TiC, полученном из шихты, содержащей сажу, эвтектические выделения более округлы по сравнению с карбидом, полученным из шихты с графитом.

В массивных образцах «псевдоплавленного» TiC также обнаружена эвтектика и пленки графита на поверхностях пор, причем эвтектика наблюдается в основном в центре образца, а графитные пленки на периферии, где температура реакции меньше из-за усиленной теплоотдачи в окружающую среду.

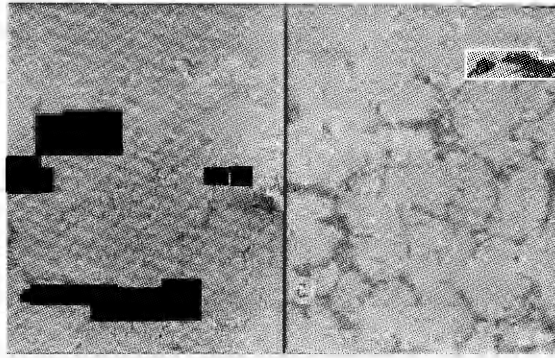


Рис. 7. Прослойки графита по границам зерен и эвтектики TiC — C внутри карбидного тела «псевдоплавленного» карбида титана; шлиф, РЭМ, слева режим Sei, справа «Сомро», 10 кВ, $\times 100$.

Таким образом, в карбиде титана, полученном синтезом из элементов (СВС или при тепловом взрыве), в зависимости от температуры горения наблюдаются три морфологически различающихся типа выделений свободного углерода. Различия в морфологии углеродной фазы подразумевают разные механизмы их образования. Известно [5], что реакция СВС сопровождается примесным газовыделением, что и приводит к выносу мелкодисперсных частиц сажи на боковые поверхности образцов, а также сквозь поры из зоны структурообразования — в зону конечного продукта.

Причины сохранения непрореагировавшего графита иные. Даже при условии статистически равномерного распределения частиц Ti и графита в шихтовой заготовке всегда существует вероятность зарождения и роста крупной поры в непосредственной близости от частицы графита. В этом случае затрудняется миграция Ti к графиту, и частица C сохраняется из-за недостатка Ti. Анализ структуры образцов показал, что непрореагировавшие частицы графита располагаются вблизи от поверхности крупных пор, отделенные от них тонким слоем карбида (рис. 6), что подтверждает вышеизложенное. Изменение морфологии свободного углерода при повышении температуры горения выше 2400°C свидетельствует о том, что весь углерод вступал в реакцию и его излишки выделились в самостоятельную фазу уже в процессе кристаллизации конечного продукта.

Специальные исследования карбида титана, синтезированного из шихты, в которую было внесено 5, 10 и 15 % (по массе) графита в избытке, показали, что площадь пор, покрытая пленками углерода, и их толщина увеличиваются пропорционально избыточному количеству графита в исходной шихте. Это наряду с островковым характером расположения пленок графита, указывает на возможность того, что они образовались при кристаллизации, а не были транспортированы примесными газами или осели на поверхность пор конечного продукта в результате газообразных реакций, так как в последнем случае вся поверхность пор была бы покрыта пленками углерода.

При $T_r < 2700^\circ\text{C}$ избыточный углерод выносится фронтом кристаллизации на поверхности пор при размерах карбидного тела $< 100\text{--}150$ мкм (СВС — TiC). При больших размерах карбидного тела (псевдоплавленный TiC) пленки графита обнаруживаются также и внутри карбидного тела в виде прослоек по границам зерен TiC (рис. 7).

Как показал количественный анализ структуры образцов TiC, полученных при максимальной температуре $T_r > 2700^\circ\text{C}$, эвтектика TiC — C практически вся находится внутри карбидного тела, не контактируя с поверхностью пор. Удельная поверхность контакта эвтектика — карбид на порядок выше удельной поверхности контакта эвтектика — пора. Кроме того, в рассматриваемом интервале температур наблюдается резкий рост средних размеров пор и карбидного тела (от $40\text{--}60$ до $100\text{--}200$ мкм при $T_r = 2300 \div 2700$ и $> 2700^\circ\text{C}$ соответственно), что свидетельствует об уменьшении вязкости реагирующей жидкости. Учитывая

при этом, что температура эвтектической реакции $TiC-C$ составляет $2776^\circ C$, а температура плавления карбида с составом $TiC_{1,0}$ превышает $3067^\circ C$ [6], можно объяснить исчезновение поверхностных пленок графита и отсутствие эвтектик, контактирующих с поверхностью пор, изменением условий кристаллизации карбидного тела. Поскольку при $T_r > 2700^\circ C$ температура расплава приближается к температуре плавления стехиометрического карбида, количество центров кристаллизации внутри расплава уменьшается, и поверхности пор начинают играть значительную роль как места зарождения и роста зерен карбида, т. е. при этой величине T_r объемная кристаллизация расплава меняется на кристаллизацию с поверхности пор вовнутрь, что отражается на морфологии и месторасположении выделений свободного углерода в карбидном теле.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы.

При получении TiC синтезом из элементов (СВС или тепловой взрыв) с увеличением температуры горения изменяется морфология выделений свободного углерода в карбиде титана независимо от состояния углерода в исходной шихте (сажа или графит): до $2400^\circ C$ наблюдаются остатки непрореагировавшего углерода; при $2400-2700^\circ C$ пленки углерода, выстилающие островками поверхность пор; $T_r > 2700^\circ C$ — эвтектика $TiC-C$.

Рассмотрены механизмы формирования углеродных фаз в карбидном теле: при температурах до $2400^\circ C$ сажа выносится в поры конечного продукта примесными газами, графит сохраняется из-за появления крупных пор вблизи частиц графита и невозможности миграции к ней жидкого титана даже при гомогенной исходной шихте; в интервале температур $2400-2700^\circ C$ при объемной кристаллизации карбидного тела избыточный углерод выносится на поверхности пор, образуя там пленки, и при $T_r > 2700^\circ C$ углерод образует эвтектику $TiC-C$, расположенную преимущественно внутри карбидного тела из-за смены условий кристаллизации — зарождения зерен карбида на поверхностях пор и их роста снаружи внутрь.

Морфология выделений свободного углерода является надежным структурным индикатором температуры горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кипарисов С. С., Левинский Ю. В., Петров А. П. Карбид титана. Получение, свойства, применение.— М.: Металлургия, 1987.— 216 с.
2. Прокудина В. К., Ратников В. И., Маслов В. М. и др. // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка: ОИХФ. АН СССР, 1975.— С. 136—141.
3. Мцарнашвили Л. В. Сообщения академии наук Грузинской ССР.— 1987.— Т. 127, вып. 1.— С. 121—124.
4. Полищук В. С. // Тугоплавкие соединения.— Киев: ОНТИ ИММ АН СССР, 1981.— С. 23—29.
5. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. О механизмах дегазации при СВС-процессах/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1984.
6. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды: Пер. с англ.— М.: Мир, 1977.— 485 с.

г. Уфа, п. Черноголовка

Поступила в редакцию 16/V 1991,
после доработки — 11/XI 1991