

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

ТЕПЛОВЫЕ РЕЖИМЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ КАРБИДИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ ТИТАН — ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИМЕР

На примере системы титан — галогенсодержащий полимер (поливинилхлорид, фторопласт) обнаружены и исследованы различные тепловые режимы горения и критический переход от высокотемпературного режима к низкотемпературному при варьировании температуры поджигаания. Получены распределения температуры по зонам горения, оценены их физические размеры. На основе проведенных исследований найдены условия образования беспористых материалов из карбида титана с титановой связкой.

Тепловые режимы распространения волны горения в гетерогенных конденсированных средах во многом определяются химическим составом исходных смесей и механизмом протекающих в них процессов. Особый интерес в этом смысле представляют многокомпонентные системы, в которых возможна реализация двух или более тепловых режимов, устойчивых при определенных значениях параметров. Внешне эти режимы отличаются яркостью свечения узкой волны и скоростью ее распространения, внутренне — химической природой протекающих в них процессов.

Существование двух различных тепловых режимов в многокомпонентных системах впервые экспериментально установлено в [1, 2] на примере горения смесей $Ti(Zr) + C + H$; где показано, что направление и тепловой режим протекания реакции при прочих одинаковых условиях определяется температурой источника зажигания. При температурах зажигания $T_z \leq 1000^\circ C$ процесс идет с низкими скоростями в сторону образования гидрида металла, а при $T_z > 2000^\circ C$ — с высокими скоростями в сторону карбида (карбогидрида) металла.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование химического и теплового механизмов возникновения различных тепловых режимов при горении смесей порошков титана с углеродсодержащими активными веществами, в частности, поливинилхлоридом, фторопластом и др.

Эксперименты проводились в бомбе постоянного давления на спрессованных цилиндрических образцах диаметром 20, высотой 30—45 мм и средней относительной плотностью $\sim 0,5$ в атмосфере аргона при давлении 5 атм. Для приготовления смесей использовали титан марки ПТМ с размером частиц $d \leq 0,05$ мм, поливинилхлорид эмульсионный $(-CH_2 - CHCl-)_n$ с $d \leq 0,01$ мм, порошкообразный фторопласт $(-C_2F_4-)_n$ марки ФТ-4 ($d = 0,01$ мм), ламповая сажа марки ПМ-16Э ($d \leq 0,001$ мм).

Температурные профили получали с помощью вольфрамрениевых термопар диаметром 0,01 мм, покрытых тонким слоем нитрида бора. Средние значения линейной скорости горения u_r определяли по сигналам нескольких термопар, заделанных в образец на определенном расстоянии друг от друга. Образцы зажигали танталовой (или вольфрамовой) фольгой, накаливаемой до заданной температуры, и после сжигания подвергали химическому и рентгенофазовому анализам.

Температурные профили при горении бинарной системы $Ti + C$, полученные в [3], показывают, что в данной системе всегда реализуется режим горения, при котором температура горения выше температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента — титана. Это объясняется тем, что в данной системе интенсивное воздействие протекает лишь после плавления титана [4], т. е. по механизму жидкий титан + твердый углерод. Наряду с этим установлено, что предел горения в этой системе по содержанию углерода достигается на составе $Ti + 0,4 C$, совпадающим с нижней границей области гомогенности карбида титана.

Проведенные исследования показали, что при частичной или полной замене углерода углеродсодержащими активными веществами в смеси

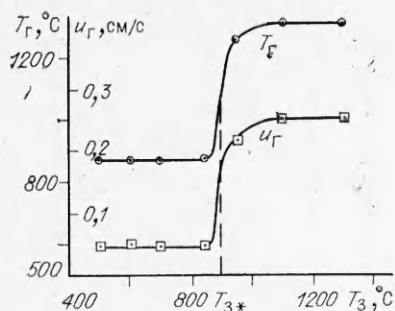


Рис. 1. Зависимости T_f и u_f от температуры источника зажигания для смеси $Ti + 0,4C$ (ПВХ).

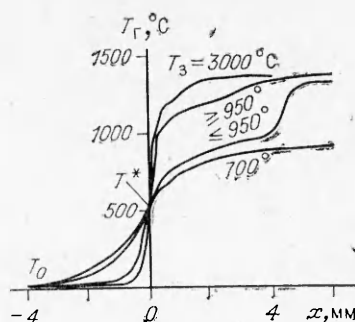
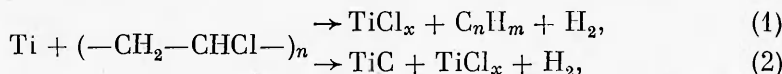


Рис. 2. Осредненные распределения температуры во фронте горения $Ti + 0,4C$ (ПВХ).

$Ti + C$ реализуются новые режимы горения, представляющие большой интерес для теории горения. Причем в этом случае предел горения по содержанию углерода может быть значительно понижен.

Экспериментально установлено, что в системе титан — поливинилхлорид (ПВХ) возможно протекание двух параллельных реакций:



где $x = 2 \div 4$. Направление протекания реакции определяется температурой зажигания T_3 смеси; $T_3 < 900^\circ C$, когда температура еще мала для инициирования реакции карбидизации, процесс идет по направлению (1), а если $T_3 > 950^\circ C$, — по направлению (2). Так, при горении $Ti + 0,4 C$ (ПВХ) (рис. 1) и $500 < T_3 < 900^\circ C$ реализуется низкотемпературный режим ($T_f = 870^\circ C$, $u_f = 0,04$ см/с), а при $T_3 > 950^\circ C$ — высокотемпературный ($T_f = 1300^\circ C$, $u_f = 0,25$ см/с). Переход от одного режима к другому происходит достаточно резко в узком диапазоне изменения температуры зажигания ($T_3 = 900 \div 950^\circ C$).

В случае распространения низкотемпературной волны по данным рентгенофазового анализа получают в основном хлориды титана. Наряду с ними в больших количествах содержатся свободный Ti и органические смолы — продукты неполного разложения ПВХ.

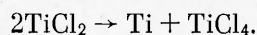
В высокотемпературном режиме горения образуется нестехиометрический карбид титана и в небольшом количестве хлорид титана и свободный титан.

Много полезной информации о тепловых режимах содержат температурные профили волны горения, полученные с помощью тонких термопар. На рис. 2 эти распределения представлены в зависимости от температуры источника зажигания. Полученные профили обнаруживают двухстадийный характер. При низкотемпературном взаимодействии на температурном профиле $T = 650 \div 700^\circ C$ наблюдается участок замедленного роста температуры, который, по-видимому, связан с диспропорционированием трихлорида титана [5]



Последнее обнаруживается также визуально на образцах с остановленными фронтами горения. Под поджигающим устройством слой сероватого цвета соответствует нестехиометрическому карбиду титана (толщина слоя переменная и зависит от места остановки фронта), черный слой толщиной ~ 3 мм — дихлориду титана и слой фиолетового цвета толщиной $\sim 0,5$ мм — трихлориду титана.

В высокотемпературном режиме горения имеется участок замедленного роста температуры при $T = 1100 \div 1200^\circ C$, что, вероятно, обусловлено протеканием реакции диспропорционирования по схеме



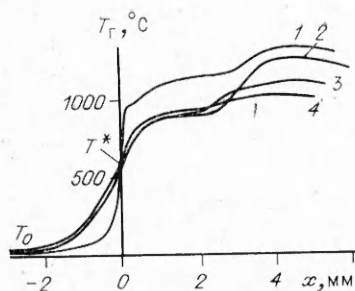


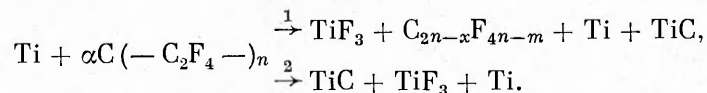
Рис. 3. Осредненные распределения температуры во фронте горения смесей $Ti + \alpha C(-C_2F_4-)_n$ при $\alpha = 0,08$ (2), 0,085 (4) (высокотемпературная зона) и $\alpha = 0,075$ (1), 0,08 (3) (низкотемпературная зона).

При критической температуре зажигания температурные профили близки либо к одному, либо к другому случаю, с той лишь разницей, что протекающий вначале в низкотемпературном режиме процесс часто переходит в высокотемпературный. В обоих случаях ширина зоны реакции колеблется в пределах $L = 2 \div 5$ мм.

Различные тепловые режимы возникают также при горении титана с фторопластом $Ti + \alpha C$ (ФТ) при $0,075 < \alpha < 0,09$ (α — количество углерода в исходной смеси). Причем при $\alpha = 0,075 \div 0,09$ эти режимы с определенной частотой чередуются в виде светлых и темных зон в пределах одного образца. В светлой зоне продукт состоит из нестехиометрического карбида титана TiC_x ($x < 1$), TiF_3 и непрореагировавшего Ti . В темной зоне вместе с этими веществами присутствует в значительных количествах черная смолоподобная масса — продукт неполного разложения фторопласта.

Выяснению тепловой природы указанных режимов значительно помогает изучение температурных распределений в обеих зонах. Полученные результаты представлены на рис. 3. Для $Ti + 0,08 C$ температурные кривые, полученные в разных зонах, качественно похожи по форме, но отличаются по максимальным температурам (область справедливости температурных кривых 2 и 3 ограничена размерами соответствующей зоны). Так, в низкотемпературной зоне максимальная температура горения $1070^\circ C$, а в высокотемпературной — $1250^\circ C$. На обеих кривых имеются изотермические участки с $T = 850 \div 880^\circ C$, которые, по-видимому, соответствуют переходу $\alpha-Ti \rightarrow \beta-Ti$ ($T = 880^\circ C$ [6]). При $\alpha = 0,085$, когда зоны быстро чередуются, температура в высокотемпературной области достигает $1320^\circ C$. На осциллограммах появляются новые изотермические участки при 950 и $1150^\circ C$. В случае $\alpha = 0,075$, когда имеет место низкотемпературный режим горения, температурные профили во всех точках образца примерно одинаковы (см. рис. 3, 4).

Исходя из результатов проведенных исследований и на основании химического и рентгенофазового анализов, можно представить следующую схему формирования конечных продуктов¹:

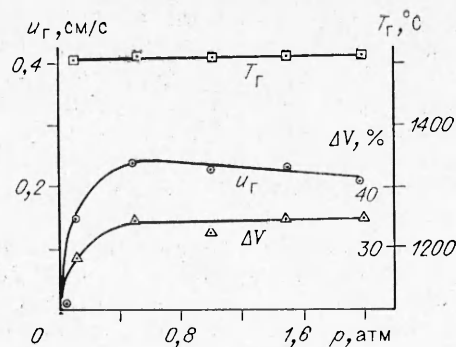


Таким образом, применение галогенсодержащих органических соединений в качестве источника углерода позволяет существенно снизить нижний концентрационный предел горения в системе $Ti + xC$. Например, для осуществления СВС-процесса $Ti + 0,3 C$ достаточно в исходной смеси $0,0025$ атомных долей углерода ввести в виде фторопласта. При этом $T_r = 1520^\circ C$ окажется ниже $T_{плTi}$ и не будет зависеть от давления инертной среды (рис. 4). Рост скорости горения на начальном участке кривой и дальнейшее ее уменьшение обусловлены, по-видимому, процессами в газовой фазе. Из рис. 4 видно, что за счет спекания происходит относительное уменьшение объема образца (ΔV).

Осуществление и исследование разных тепловых режимов в СВС-системах имеет не только теоретическое, но и важное практическое значе-

¹ В первой реакции небольшое количество TiC получается в зоне догорания.

Рис. 4. Зависимости T_r , u_r и ΔV от давления аргона при горении $Ti + 0,3C + 0,0025C(-C_2F_4-)$ н.



ние. Например, при наложении давления на горячий образец из $Ti + 0,3C + 0,0025C$ (ФТ-4) получаются практически беспористые материалы (состав $Ti + TiC$), которые можно использовать для изготовления штамповочного инструмента.

Таким образом, экспериментально обнаружены и исследованы различные тепловые режимы горения систем титан — галогенсодержащий полимер и критический переход от одного режима к другому при варьировании температуры поджигания. Найдены условия образования беспористых материалов на основе карбида титана с титановой связкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартirosян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. Неединственность стационарных режимов при горении смесей порошков циркония и сажи в водороде // ФГВ.— 1983.— 19, № 5.— С. 39.
2. Мартirosян Н. А., Долуханян С. К., Мержанов А. Г. Экспериментальные наблюдения неединственности стационарных режимов горения в системах с параллельными реакциями // Там же.— № 6.— С. 22.
3. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г. и др. Спектрально-оптическое исследование механизма горения смесей титана с углеродом // Там же.— 1977.— 13, № 2.— С. 186.
4. Широ В. М., Доронин В. Н., Боровинская И. П. Исследование концентрационной структуры, волны горения системы титан — углерод // Там же.— 1980.— 16, № 4.— С. 13.
5. Резниченко В. А., Устинов В. С., Карязин И. А. и др. Химическая технология титана.— М.: Наука, 1983.

г. Ереван

Поступила в редакцию 5/VI 1991,
после доработки — 11/XII 1991

543.825.3 : 542.921.4 : 539.215.4

П. А. Теснер

ЗАРОДЫШИ САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ — РАДИКАЛЫ

Образование сажевых частиц при термическом разложении и горении углеводородов является радикальным процессом. Кинетика сажеобразования определяется двумя противоположно направленными процессами: образование радикалов-зародышей и их гибель на поверхности растущих частиц.

Вопросу образования сажи при горении посвящена большая литература и подробные обзоры [1—6]. Тем не менее, понимание химического процесса, в результате которого молекулы углеводородов превращаются в частицы сажи, совершенно недостаточно. Известно, что образованию сажевой частицы предшествует образование зародыша. Но нет ясности, что это такое. Поэтому, по-видимому, в литературе появилось понятие «предшественник сажеобразования». В качестве таких предшественников предлагаются самые различные соединения [7—10].