

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА МЕХАНИЗМ СВС ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Панов И. А., Пирогов С. В., Королев Д. В., Козлов А. С.

С-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Возможность синтеза соединений титана в режиме горения известна [1]. Однако перенос этого явления на реальную технологическую основу часто вызывает определенные затруднения при переходе с одного сырья на другое. Так, например, при переходе с одной марки титана на другую может резко меняться характер горения: смесь может гореть нестабильно или вообще затухать. Такой эффект наблюдается при использовании частиц титана с развитой удельной поверхностью (рис. 1.б).

В работе исследовалась возможность синтеза соединений титана с азотом из титана и азида натрия с различными энергетическими добавками.

Решались следующие задачи:

- выбор перспективных энергетических добавок;
- исследование механизма синтеза.

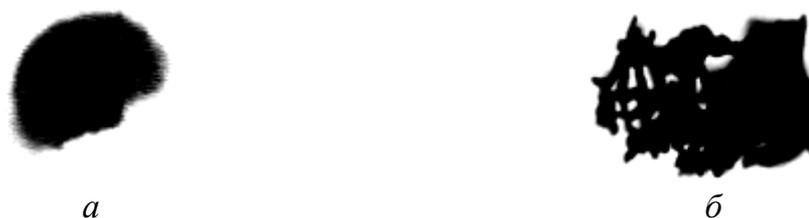


Рис. 1. Частицы титана различной структуры

Для решения поставленных задач использовались следующие добавки: уротропин; дициандиамид; 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазол.

Характер горения смесей с указанными добавками приведен в таблице 1.

Таблица 1.

Характер горения смеси титана и азида натрия с различными добавками

Добавка	Характер горения
Без добавки	Горение нестабильное, в три стадии
3% уротропин	Выгорание добавки и затухание
3% дициандиамид	Не горит
3% 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазол	Стабильное, одностадийное горение

Основываясь на полученных данных в дальнейшем в качестве энергетической добавки использовался 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазол.

Для исследования механизма синтеза проводились термодинамические расчеты и дериватографический анализ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Термодинамический расчет пиротехнических смесей проводился на ЭВМ при помощи программы «Астра» [2].

Исходными данными для моделирования процесса являлись давление [МПа], температура [К] или энтальпия процесса [кДж/кг], а также стандартные энтальпии образования исходных веществ [кДж/кг].

В таблице 2 указаны стандартные энтальпии образования исходных веществ.

Таблица 2

Исходные данные для термодинамических расчетов

Вещество	$M \cdot 10^3$, кг/моль	$-\Delta H_{(справ)}$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/кг
Ti	48	0	0
NaN ₃	65	-21,3	-328
C ₂ H ₂ N ₆ O	126	332,7	2640

При различных соотношениях титана и азиды натрия получены соответствующие им значения калорийности, температуры горения и состава продуктов синтеза (табл. 3).

Термодинамический расчет смеси титана с азидом натрия показывает, что химическая реакция взаимодействия между данными компонентами является экзотермической со значительным тепловым эффектом. Максимальное тепловыделение наблюдается при соотношении Ti/NaN₃, равном 70/30, и равняется 4548 кДж/кг. Максимальная температура горения равняется 3149 К и наблюдается соотношении компонентов 60/40.

Ожидаемым продуктом синтеза является нитрид титана. Его максимальный выход соответствует содержанию в исходной смеси 60%Ti и 40% NaN₃. Титан перестает реагировать полностью при превышении 70% его содержания в исходном составе.

При введении в исходную смесь 3% 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазола максимальная температура горения существенно не изменяется (табл. 4). Тепловой

эффект реакции при соотношении Ti/NaN₃, равном 70/30 возрастает до 4641 кДж/кг. Состав продуктов синтеза остается практически неизменным.

Таблица 3

Результаты термодинамического расчета двухкомпонентной смеси Ti+NaN₃

Исходные компоненты		Q, кДж/кг	T, К	Продукты, моль/кг				
Ti	NaN ₃			TiN	Na(к)	N ₂	Ti	Na(г/о)
10	90	970	945	2.088	11.585	19.722	0	1.975
20	80	1611	1043	4.175	3.838	16.371	0	7.103
30	70	2252	1456	6.263	0	13.02	0	10.507
40	60	2894	2282	8.351	0	9.669	0	9.206
50	50	3536	2969	10.212	0	6.431	0	7.684
60	40	4177	3149	11.356	0	3.549	0	6.148
70	30	4548	3138	10.35	0	1.745	3.548	4.61
80	20	3032	3004	8.688	0	0.912	7.818	3.072
90	10	1516	1944	4.615	0	0	14.174	1.521

Таблица 4

Результаты термодинамического расчета трехкомпонентной смеси

Ti+NaN₃+3%С₂Н₂Н₆О

Исходные компоненты		Q, кДж/кг	T, К	Продукты, моль/кг				
Ti	NaN ₃			TiN	Na(к)	N ₂	Ti	Na(г/о)
10	90	556	742	2.007	11.585	19.722	0	1.975
20	80	1237	1002	4.015	3.838	16.371	0	7.103
30	70	1916	1138	5.892	0	13.02	0	10.507
40	60	2597	1930	7.981	0	9.669	0	9.206
50	50	3276	2701	9.670	0	6.431	0	7.684
60	40	3956	3066	10.884	0	3.549	0	6.148
70	30	4641	3135	10.830	0	1.745	3.548	4.61
80	20	3554	3066	9.044	0	0.912	7.818	3.072
90	10	2153	2144	5.810	0	0	14.174	1.521

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дериватографический анализ азида натрия, 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазол и их смеси проводился при помощи программно-аппаратного комплекса [3].

Результаты анализа приведены в табл. 4 и на рис. 2—4. При неизотермическом нагреве 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазола происходит его плавление (78°C) а затем экзотермическое разложение (121°C) в одну стадию (рис.

2). Разложение чистого азидата натрия также происходит в одну стадию с выделением тепла (рис. 3).

Таблица 4

Результаты дериватографического анализа

Параметр	Значение
$C_2H_2N_6O$	
Начало плавления	78
Интенсивное плавление	83
Начало разложения	121
Интенсивное разложение	151
NaN_3	
Начало разложения	408
Интенсивное разложение	428
$NaN_3 + C_2H_2N_6O$	
Начало разложения NaN_3 (I стадия)	374
Интенсивное разложение NaN_3 (I стадия)	389
Начало разложения NaN_3 (II стадия)	408
Интенсивное разложение NaN_3 (II стадия)	428

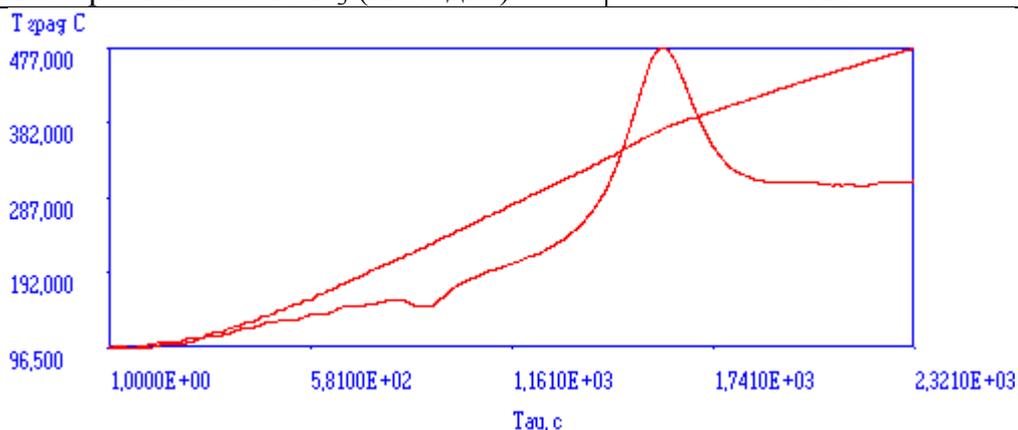


Рис. 2. Дериватограмма неізотермического нагрева 3-азидо-4-амино-1,2,5-оксадиазол

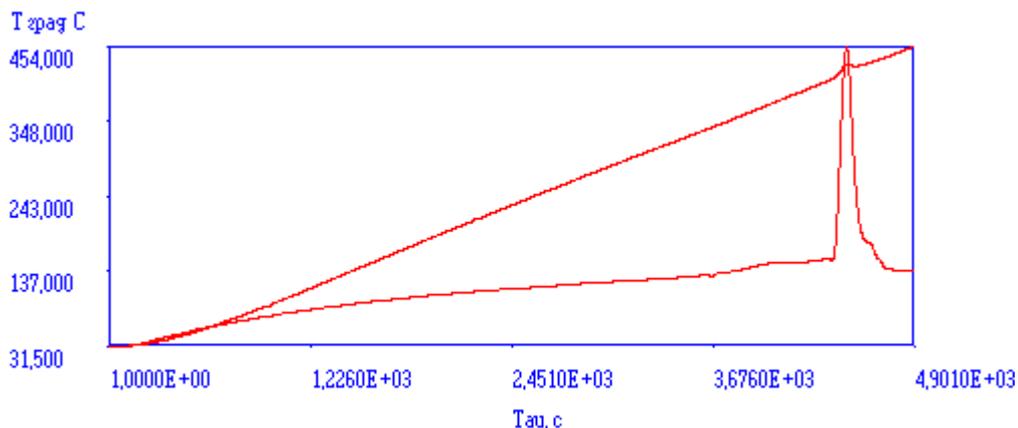


Рис. 3. Дериватограмма неізотермического нагрева азидата натрия

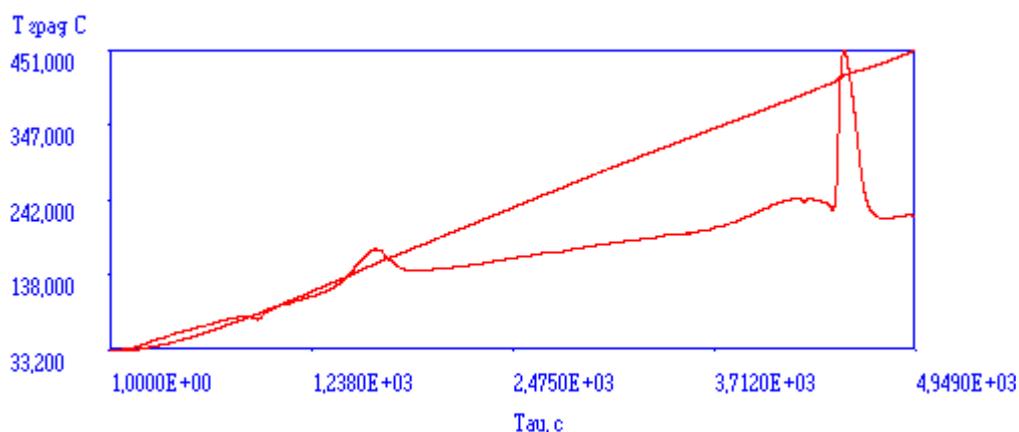


Рис. 3. Дериватограмма неизотермического нагрева смеси азида натрия и 3–азидо–4–амино–1,2,5–оксадиазола

При анализе смеси компонентов обнаружено, что азид натрия разлагается в две стадии с гораздо большим суммарным экзоэффектом. По-видимому наличие первой стадии обусловлено взаимодействием NaN_3 с продуктами термодеструкции $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_6\text{O}$. Следовательно эффект стабилизации процесса горения трехкомпонентной смеси титан–азид натрия–3%3–азидо–4–амино–1,2,5–оксадиазола связан с улучшением прогрева подготовительного слоя за счет термодеструкции азида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Королев Д. В., Панов И. А., Суворов А. К., Суворов К. А. Получение тугоплавких соединений титана в режиме саморапространяющегося высокотемпературного синтеза // Сборник научных трудов национальной горной академии Украины, №11, Т. 3. — Днепропетровск, 2001. — С. 146-148.
2. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах «Астра.4» версия 1.06, январь 1991: Руководство пользователя.
3. Климентьева Ю. И., Королев Д. В., Суворов А. К., Суворов К. А. Программно-аппаратный комплекс для автоматизации дериватографического анализа // Труды международной научной конференции «Математические методы в технике и технологиях ММТТ—2001», Т. 5. Секции 7, 8 — Смоленск: Смоленский филиал Московского энергетичес. Инс-та (техн. ун-та), 2001. — С. 113 - 114.