

УДК 544.45

# ЭЛЕКТРОТЕПЛОЙ ВЗРЫВ СМЕСИ ТИТАН—САЖА В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ II. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СМЕСИ ТИТАН — САЖА

В. А. Щербаков, А. В. Щербаков, С. А. Бостанджиян

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН  
142432 Черноголовка, vladimir@ism.ac.ru

Представлены результаты экспериментального исследования кинетики высокотемпературного взаимодействия при электротеплом взрыве (ЭТВ) смеси титана и сажи в условиях квазиизостатического сжатия. Получены зависимости скорости нагрева смеси образца от температуры и рассчитаны эффективные значения энергии активации воспламенения и теплового взрыва. Показано, что на стадии воспламенения мощность электрического нагрева оказывает существенное влияние на температуру воспламенения и эффективную энергию активации. Изучено формирование микроструктуры промежуточного и конечного продуктов взаимодействия. Показано, что формирование конечного продукта протекает по механизму оболочка — ядро. Высокая скорость твердофазного взаимодействия титана и сажи объясняется образованием в промежуточном продукте микропор и микротрещин, которые обеспечивают высокоскоростной режим поверхностной диффузии атомов углерода.

Ключевые слова: электротеплой взрыв, высокотемпературная кинетика, карбид титана.

DOI 10.15372/FGV20190109

## ВВЕДЕНИЕ

В теории высокая скорость горения гетерогенной смеси титана и сажи объясняется взаимодействием реагентов по механизму капиллярного растекания [1] и механизму растворения — кристаллизации [2]. Предполагается, что в зоне прогрева титан сначала плавится и впитывается в прилегающий пористый слой сажи и лишь затем реагирует. В результате поверхность реакции увеличивается, а масштаб гетерогенности уменьшается. Высокая скорость химического взаимодействия обусловлена растворением сажи в титановом расплаве. В результате совокупное действие указанных факторов должно приводить к значительному увеличению мощности химического тепловыделения в волне горения.

Предложенный механизм взаимодействия обосновывался результатами экспериментов, полученными при закалке горячей смеси титана и сажи в медном блоке [3]. Анализ такого образца показал, что в зоне прогрева продукт взаимодействия отсутствует [4], а в зоне реагирования он содержит нестехиометрический

карбид титана.

В соответствии с указанным механизмом температура зажигания смеси титана и сажи должна соответствовать температуре плавления титана  $T_m$ . Однако, как показали экспериментальные результаты, она существенно меньше  $T_m$  [5], что указывает на твердофазное взаимодействие реагентов.

Теоретически взаимодействие в реакционной ячейке, состоящей из частицы титана, окруженной мелкими углеродными частицами, рассмотрено в [6, 7]. В моделях учитывали, что при  $T < T_m$  взаимодействие протекает на поверхности частицы титана по механизму реакционной диффузии с образованием оболочки из TiC, а при  $T > T_m$  — в объеме расплавленного титана по механизму растворения — кристаллизации. Изменение механизма взаимодействия связано с плавлением ядра частицы, разрушением оболочки и растеканием расплава по поверхности углеродных частиц. Анализ показал, что после капиллярного растекания титана и диффузионного растворения сажи конечный продукт должен содержать полые частицы карбида титана. Однако такие структуры экспериментально не наблюдались.

Для реализации механизма реакционного растворения важным является образование в волне горения ненасыщенного титанового расплава. Поскольку титан и сажа обладают высокой реакционной способностью, для образования ненасыщенного расплава необходимо исключить химическое взаимодействие реагентов до достижения температуры плавления титана  $T_m$ . Это выполняется в отсутствие или при очень малом количестве контактов между частицами реагентов. Развитая поверхность контакта формируется после плавления и растекания титана по поверхности частиц сажи.

Минимальная поверхность контакта реализуется в процессах получения пористых продуктов синтеза в СВС-реакторе. При получении керамических и металлокерамических композитов методом СВС-компактирования взаимодействие реагентов происходит в качественно иных условиях. При сжатии реакционной смеси под действием внешней нагрузки поверхность контакта между реагентами значительно возрастает. Это существенно изменяет условия взаимодействия, от которых зависят формирование микроструктуры и физико-механические характеристики композитов. В настоящее время особенности кинетики взаимодействия и формирования микроструктуры при взаимодействии в СВС-системах в условиях квазиизостатического сжатия практически не изучены.

Целью настоящей работы является исследование кинетики высокотемпературного взаимодействия и формирования микроструктуры продуктов при электротепловом взрыве (ЭТВ) смеси титана и сажи в условиях квазиизостатического сжатия.

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема лабораторной установки, порядок проведения экспериментов, а также способ приготовления и состав реакционной смеси приведены в первой части работы (см. настоящий выпуск).

Фазовый состав конечного продукта изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием монохроматического  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов  $2\theta = 20 \div 80^\circ$  с шагом съемки  $0.2^\circ$ . Полученные дифрактограммы анализировали с использованием компьютерной программы «Crystallographica Search Match» и базы

данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011).

Микроструктуру промежуточных и конечных продуктов взаимодействия изучали методами растровой электронной микроскопии с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

### 2.1. Кинетика высокотемпературного взаимодействия

Мощность тепловыделения  $q$  при ЭТВ смеси титана и сажи определяли из экспериментальных термограмм, представленных в первой части настоящей работы. Процедура включала нахождение экспериментальных значений скорости роста температуры  $\frac{dT}{dt}$  и расчет мощности тепловыделения  $q$  по формуле

$$q = \rho c \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность,  $c$  — теплоемкость,  $T$  — температура,  $t$  — время. В расчетах использовали среднее значение теплоемкости TiC, равное  $c = 0.9$  Дж/(г·К) [8].

На рис. 1 представлены температурные зависимости мощности тепловыделения. Видно, что в подкритических условиях (электрическое напряжение  $U = 3$  В) максимальная мощность тепловыделения  $\approx 50$  Вт/г. Реакционная смесь воспламенялась при  $U > 4$  В и  $q > 100$  Вт/г.

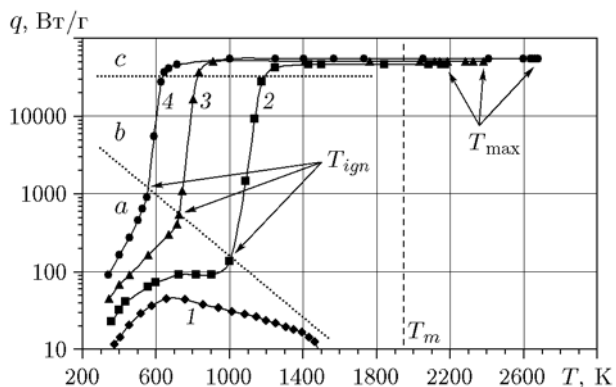


Рис. 1. Зависимости мощности тепловыделения от температуры, полученные при  $p = 48$  МПа и  $U = 3$  (1), 4 (2), 9 (3), 11 В (4)

Пунктирная линия на этом и последующих рисунках, проходящая через изломы на кривых, соответствующих температурам воспламенения, разделяет экспериментальные кривые на участки, соответствующие стадиям предвзрывного нагрева (участок *a*) и теплового взрыва (участки *b*, *c*). Важно отметить, что на стадии предвзрывного нагрева мощность тепловыделения  $q$  не является постоянной, а возрастает во времени. Это связано с формированием электрических контактов между частицами и ростом силы электрического тока [9].

Исходя из особенностей изменения  $q$ , на стадии теплового взрыва можно выделить два участка. На рис. 1 они разграничены пунктирной линией, проходящей через точки, в которых резко меняется значение  $q$ . На первом участке в узком температурном интервале вблизи температуры воспламенения мощность тепловыделения  $q$  резко увеличивалась до максимального значения в зависимости от  $U = 45 \div 50$  кВт/г, а на втором (большей части температурного интервала) — практически оставалась постоянной. Для удобства изложения начальную стадию теплового взрыва (участок *b*) будем называть стадией воспламенения.

Для определения эффективных кинетических характеристик скорости тепловыделения воспользуемся уравнением формальной кинетики, в котором условно примем первый кинетический порядок реакции. С учетом принятых допущений мощность химического тепловыделения для неизотермической реакции представим в виде

$$q_{ch} = Qk_0(1 - \eta) \exp\left(-\frac{E_{ef}}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $Q$  — тепловой эффект реакции,  $k_0$  — предэкспоненциальный фактор,  $\eta$  — глубина превращения,  $E_{ef}$  — эффективная энергия активации воспламенения,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $q_{ch}$  — мощность химического тепловыделения.

Поскольку величина  $\eta$  в (2) и вся функция, стоящая перед экспоненциальным членом, зависят от температуры слабее, чем экспоненциальный множитель, определим эффективную энергию активации процесса в качестве параметра зависимости скорости от температуры. Подставляя (2) в (1) и пренебрегая влиянием электрического источника нагрева ( $q_{ch} \gg q_{el}$ ), получаем

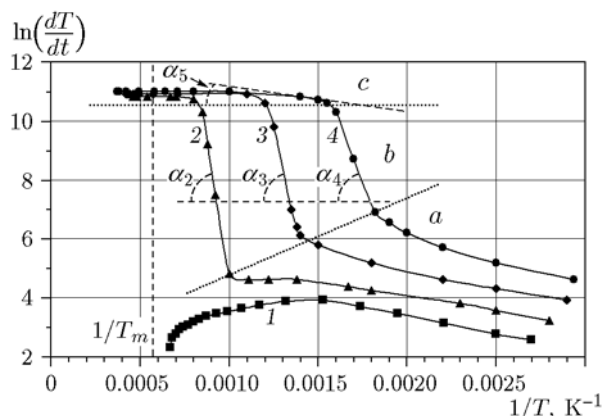


Рис. 2. Аррениусовские зависимости мощности тепловыделения, полученные при  $p = 48$  МПа и  $U = 3$  (1), 4 (2), 9 (3), 11 В (4)

$$\frac{dT}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_{ef}}{RT}\right), \quad (3)$$

где  $A = Qk_0(1 - \eta)/\rho c$ . Логарифмируя (3), получаем

$$\ln \frac{dT}{dt} = \ln A - \frac{E_{ef}}{RT}. \quad (4)$$

На рис. 2 представлены аррениусовские зависимости, полученные при ЭТВ смеси титана и сажи. Видно, что линейный участок зависимости при всех  $U > 3$  В наблюдается только в двух ограниченных участках температуры. Это объясняется указанной выше температурной зависимостью предэкспоненциального множителя скорости в правой части уравнения (2). Важно отметить, что описанный метод исследования неизотермических процессов позволяет изучить кинетику и параметры высокотемпературного взаимодействия в ходе изменения температуры во времени при варьируемых начальных условиях.

Эффективную энергию активации рассчитывали по формуле

$$E_{ef} = R \operatorname{tg} \alpha, \quad (5)$$

где

$\operatorname{tg} \alpha =$

$$= - \left[ \ln \left( \frac{dT_2}{dt} \right) - \ln \left( \frac{dT_1}{dt} \right) \right] / \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (6)$$

Зависимости  $E_{ef}(U)$ , полученные при  $p = 48$  и 96 МПа, представлены на рис. 3. Видно, что

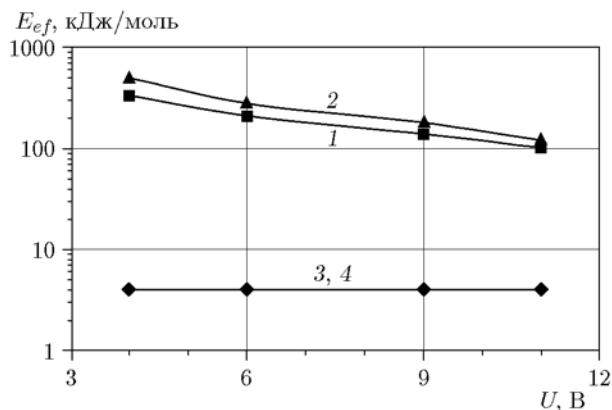


Рис. 3. Зависимости энергии активации воспламенения (линии 1, 2 —  $E_{ef}^1$ ) и теплового взрыва (линии 3, 4 —  $E_{ef}^2$ ) от электрического напряжения, полученные при  $p = 48$  МПа (1, 3) и 96 МПа (2, 4)

с увеличением  $U$  эффективная энергия активации воспламенения ( $E_{ef}^1$ ) уменьшается, а в случае теплового взрыва  $E_{ef}^2$  остается практически постоянной. Влияние скорости нагрева можно объяснить образованием на стадии предвзрывного нагрева продуктов реакции, что уменьшает запас химической энергии [10].

Чем выше содержание образовавшихся продуктов (теплового балласта), тем больше тепла необходимо затратить на воспламенение смеси, разбавленной конечным продуктом. Это подтверждается экспериментальными результатами, полученными при  $p = 96$  МПа (см. рис. 3). Увеличение давления приводит к росту  $E_{ef}^1$  до 500 кДж/моль, что обусловлено более интенсивным отводом тепла в окружающую среду вследствие увеличения теплопроводности гетерогенной смеси и дисперсной среды. На второй стадии теплового взрыва  $E_{ef}^2$  составляет  $\approx 4$  кДж/моль и не зависит от давления сжатия и приложенного электрического напряжения.

## 2.2. Морфология продуктов взаимодействия

Для объяснения кинетических особенностей взаимодействия при ЭТВ смеси титана и сажи рассмотрим формирование фазового состава и микроструктуры промежуточных и конечных продуктов. На рис. 4 представлены дифрактограммы, а на рис. 5 — микроструктуры конечного продукта ЭТВ и промежуточных продуктов, полученных при нагреве сме-

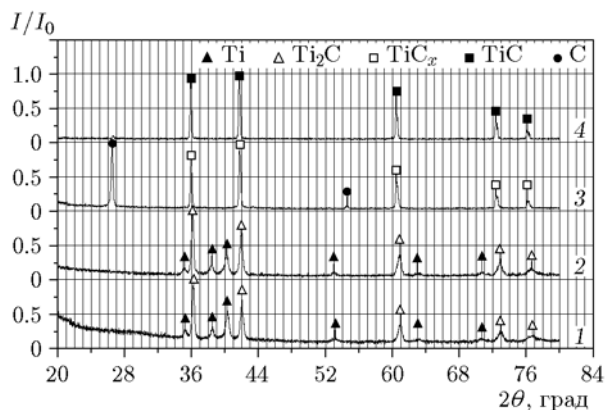


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов взаимодействия, полученных в подкритических условиях (1–3) при  $U = 3$  В и времени нагрева 10 (1), 20 (2), 50 с (3) и в надкритических условиях (4) при  $U = 9$  В и  $p = 96$  МПа

си в подкритических условиях ( $U = 3$  В,  $p = 96$  МПа) в течение 10, 20 и 50 с, за это время максимальная температура образца достигала 500, 1000 и 1600 К соответственно.

С ростом температуры фазовый состав промежуточного продукта изменяется в следующей последовательности: при  $T \approx 500$  и 1000 К промежуточный продукт содержит Ti и  $Ti_2C$ , при  $T \approx 1600$  К — нестехиометрический карбид титана  $TiC_{0.7}$ .

Продукт ЭТВ — стехиометрический TiC. Микроструктурные исследования показали, что при взаимодействии титана и сажи формируются частицы промежуточных продуктов со структурой оболочка — ядро. При  $T \approx 500$  К в поверхностном слое частицы титана сформировалась оболочка толщиной 300 ÷ 400 нм, состоящая из частиц  $Ti_2C$  диаметром  $\approx 10$  нм (рис. 5, а, б).

Ядро содержит непрореагировавший остаток частицы титана. При нагреве до  $T \approx 1000$  К толщина оболочки увеличилась до 1 ÷ 2 мкм (рис. 5, в, г), а содержащиеся в ней частицы  $Ti_2C$  — до 1 мкм. При этом качественно изменилась структура ядра частицы: в нем содержатся частицы  $Ti_2C$  диаметром  $\approx 0.1$  мкм и микротрещины толщиной менее 1 мкм. Образование дефектов наглядно проявляется в виде рельефной поверхности излома частицы промежуточного продукта (рис. 5, в, г). В отсутствие указанных дефектов поверхность излома частицы практически ровная (рис. 5, а).

Результаты микроструктурных исследований показали, что  $Ti_2C$  образуется также на

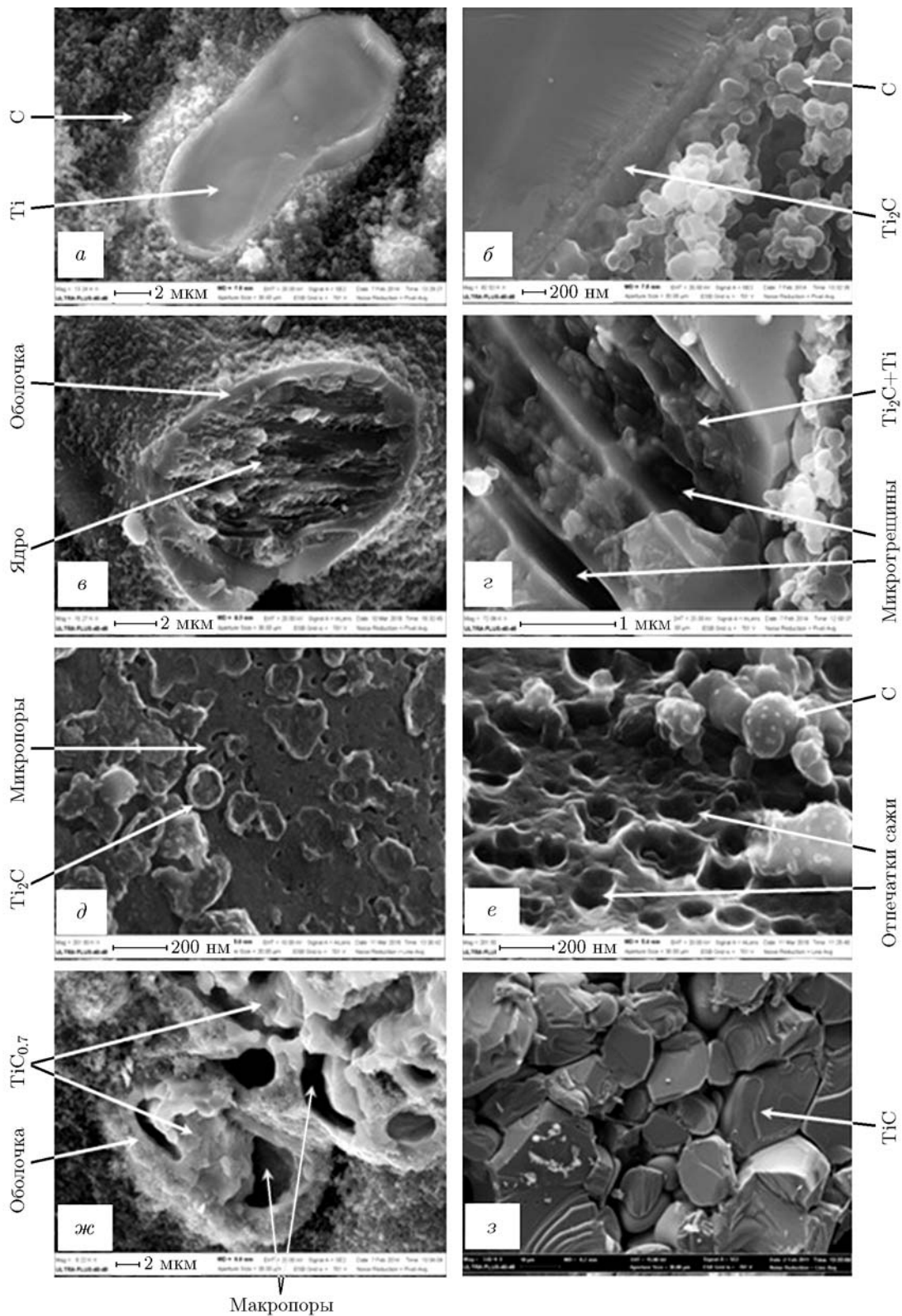


Рис. 5. Микроструктура промежуточных продуктов, полученных при нагреве в подкритических условиях ( $U = 3$  В) в течение 10 (а, б), 20 (в–е), 50 с (ж), и продукта ЭТВ (з), полученного при  $U = 9$  В и  $p = 96$  МПа

поверхности частиц сажи в виде отдельных частиц размером  $10 \div 20$  нм и слоев, покрывающих частицы сажи (рис. 5, д), что связано с поверхностной диффузией атомов титана или переносом их через газовую фазу.

На поверхности частиц титана имеются многочисленные углубления (рис. 5, е). Они представляют собой отпечатки, которые появились в результате вдавливания частиц сажи под действием внешней нагрузки. Формирование отпечатков привело к росту площади контакта между частицами и, соответственно, к увеличению электропроводности и теплопроводности смеси, что обеспечивает быстрый и однородный нагрев. Это подтверждается тем, что сформировавшаяся оболочка имеет одинаковую толщину.

При  $T \approx 1600$  К содержащийся в ядре промежуточный продукт расплавился и растекся по внешней поверхности оболочки (рис. 5, ж). Поскольку оболочка не расплавилась и не растворилась в расплаве, можно заключить, что она состоит из тугоплавкого карбида титана, а расплав — из насыщенного раствора углерода в титане. В результате растекания расплава образовались полые частицы, что указывает на твердофазный механизм взаимодействия.

Микроструктура стехиометрического TiC, полученного при ЭТВ смеси титана и сажи, представлена на рис. 5, з. Видно, что в результате экзотермического взаимодействия сформировались беспористые частицы карбида титана размером  $10 \div 20$  мкм. Формирование конечного продукта ЭТВ включает описанные выше стадии образования промежуточных продуктов. На микроструктуру конечного продукта ЭТВ существенное влияние оказывает спекание частиц промежуточных продуктов. При высокой температуре ЭТВ и давлении сжатия формируются крупные зерна, в которых отсутствуют макропоры.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для объяснения механизма взаимодействия рассмотрим зависимость роста температуры на стадии теплового взрыва от глубины превращения (маршрут реакции), нанесенную на диаграмму состояния системы Ti—C [11] (рис. 6). Маршрут реакции представлен на основе экспериментальных данных, полученных в первой части настоящей работы при одностадийном нагреве образца. Он начинается при

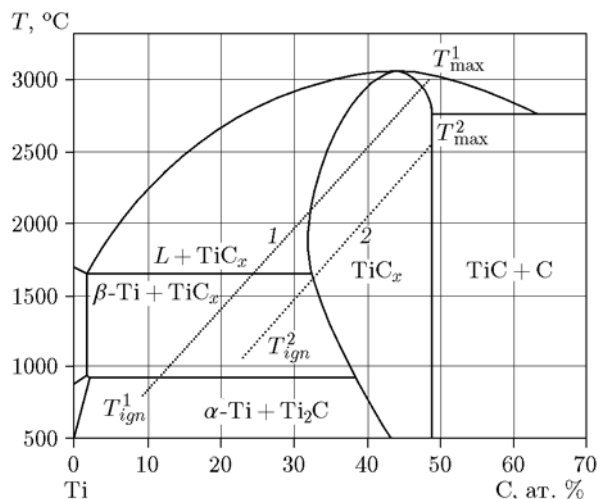


Рис. 6. Диаграмма состояния системы Ti—C и маршруты реакций для одностадийного (пунктирная линия 1) и двухстадийного (пунктирная линия 2) режимов нагрева

$T_{ign}^1 \approx 600$  К и  $\eta_{ign} \approx 0.2$ , а заканчивается при  $\eta_{max} \approx 1$  и  $T_{max}^1 \approx 3000$  К. На фазовой диаграмме маршрут реакции пересекает области:  $\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{C}$ ,  $\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{C}$ ,  $L + \text{TiC}_x$  и  $\text{TiC}_x$ . Жидкая фаза присутствует только в области  $L + \text{TiC}_x$  и является насыщенным ( $1.5 \div 2$  (ат. %) расплавом углерода в титане.

Важно отметить, что образование насыщенного расплава препятствует взаимодействию по механизму растворения — кристаллизации [12]. Для реализации данного механизма необходимо, чтобы реагенты не взаимодействовали при нагреве смеси до температуры плавления титана. Однако это не подтверждается экспериментальными результатами.

Для обоснования твердофазного механизма взаимодействия рассмотрим результаты дополнительного эксперимента, в котором смесь нагревали в две стадии. Вначале ее нагревали в подкритических условиях в течение 20 с при  $U = 3$  В, затем охлаждали до комнатной температуры и повторно нагревали при  $U = 7$  В до  $T_{ign}$ . В результате термической обработки в образце сформировались частицы, содержащие промежуточный продукт со структурой, аналогичной представленной на рис. 5, в.

На рис. 7 представлены термограммы ЭТВ, полученные с использованием исходной и подвергнутой термической обработке реакционных смесей. Для наглядности кривая 1 сдвинута относительно кривой 2 по оси вре-

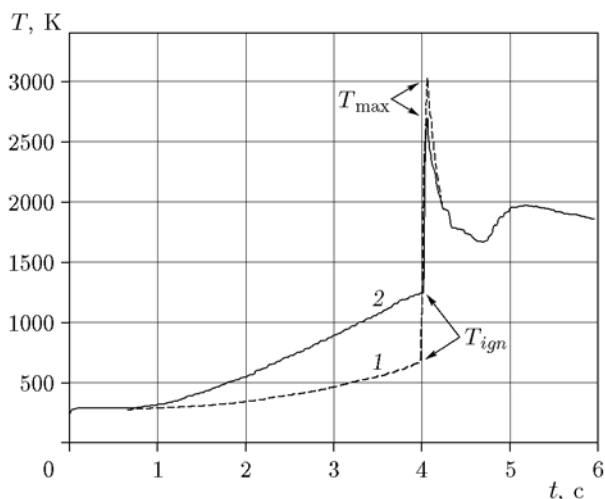


Рис. 7. Термограммы ЭТВ для одностадийного (кривая 1) и двухстадийного (кривая 2) режимов нагрева

мени с целью совмещения стадий теплового взрыва. Видно, что участки термограмм, соответствующие стадиям теплового взрыва, практически совпадают. Дополнительная термическая обработка реакционной смеси привела к увеличению  $T_{ign}$  и уменьшению  $T_{max}$ . Однако в обоих случаях  $\frac{dT}{dt} \approx 60\,000$  К/с.

Маршрут реакции для двухстадийного нагрева начинается при  $T_{ign}^2 \approx 1\,200$  К и  $\eta_{ign} \approx 0.45$  и заканчивается при  $T_{max}^2 \approx 2\,500$  К и  $\eta_{max} \approx 1$  (см. рис. 6, линия 2). На фазовой диаграмме он пересекает области  $\beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{C}$  и  $\text{TiC}_x$ , в которых жидкая фаза отсутствует. Маршруты реакций 1 и 2 отличаются тем, что жидкая фаза в продуктах взаимодействия в первом случае присутствует, а во втором — отсутствует. Однако в обоих случаях получены близкие значения  $\frac{dT}{dt}$ . Это указывает на то, что при ЭТВ в условиях квазиизостатического сжатия жидкая фаза, образующаяся в результате плавления промежуточного продукта, не влияет на скорость экзотермического превращения.

В теории горения полагается, что низкая скорость твердофазной диффузии не обеспечивает высокую скорость горения, а плавление легкоплавкого реагента должно приводить к резкому увеличению мощности химического тепловыделения. Однако полученные результаты показали, что при температуре ниже температуры плавления титана экзотермиче-

ское взаимодействие протекает с высокой скоростью, превышающей скорость диффузии в жидкой фазе.

В результате микроструктурных исследований установлено нарушение сплошности оболочки и ядра вследствие образования микропор и микротрещин. Их появление связано с образованием карбида титана, плотность которого выше плотности титана. Локальное уменьшение объема приводит к деформации оболочки и ядра и к образованию дефектов в виде микропор и микротрещин. В итоге внутри частицы титана образуется открытая поверхность, что создает условия для поверхностной диффузии углерода, обеспечивающей высокую скорость экзотермического взаимодействия. Важно отметить, что данный механизм объясняет отсутствие торможения скорости экзотермического взаимодействия конечным продуктом при ЭТВ смеси титана и сажи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование механизма и кинетики высокотемпературного взаимодействия реагентов в СВС-процессах стимулировано разработкой способов получения материалов с необходимой структурой и свойствами. Результаты экспериментов показали, что существенное влияние на механизм и кинетику взаимодействия в гетерогенной смеси титана и сажи оказывает давление квазиизостатического сжатия.

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности метода ЭТВ под давлением для исследования кинетики высокотемпературного взаимодействия и механизма формирования промежуточного и конечного продукта в СВС-системах. Установлено, что плавление промежуточного продукта при ЭТВ смеси титана и сажи не приводит к увеличению мощности химического тепловыделения.

Микроструктурные исследования показали, что при температуре ниже температуры плавления титана образуются частицы промежуточного продукта с микроструктурой типа оболочка — ядро. Обнаружены дефекты в виде микропор и микротрещин, нарушающие сплошность оболочки и ядра. В указанных температурных условиях высокая скорость экзотермического взаимодействия титана и сажи связана с образованием свободной поверхности, что обеспечивает режим поверхностной диффузии углерода. Полученные результаты противоречат взаимодействию по механизмам капил-

лярного растекания и растворения — кристаллизации.

Авторы выражают искреннюю благодарность чл.-кор. РАН В. В. Азатыану за поддержку и полезные обсуждения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шкиро В. М., Боровинская И. П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // Физика горения и взрыва. — 1976. — Т. 12, № 6. — С. 945–948.
2. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
3. Рогачев А. С., Мукасьян А. С., Мержанов А. Г. Структурные превращения при безгазовом горении систем титан — углерод и титан — бор // Докл. АН СССР. — 1987. — Т. 297, № 6. — С. 1425–1428.
4. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасьян А. С., Хусид Б. М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // Физика горения и взрыва. — 1990. — Т. 26, № 1. — С. 104–114.
5. Барзыкин В. В., Стовбун В. П. Исследование закономерностей зажигания гетерогенных систем с тугоплавкими продуктами реакции // Процессы горения в химической технологии и металлургии. — Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978. — С. 274–283.
6. Khina B. B., Formanek B., Solpan I. Limits of applicability of the «diffusion-controlled product growth» kinetic approach to modeling SHS // Physica B. — 2005. — V. 355, N 1–4. — P. 14–31. — DOI 10.1016/j.physb.2004.09.104.
7. Khina B. B. Combustion Synthesis of Advanced Materials. — New York: Nova Science Publ. Inc., 2010. — (Chemistry Research and Applications Series).
8. Materials Science and Engineering Handbook. — 3rd ed. — CRC Press LLC, 2001. — P. 402.
9. Григорьев Е. Г., Калинин Б. А. Электроимпульсная технология формирования материалов из порошков: учеб. пособие. — М.: МИФИ, 2008.
10. Shcherbakov V. A., Gryadunov A. N., Telepa V. T., Shcherbakov A. V. Electrothermal explosion under pressure: Ti—C blends in porous electroconducting envelope // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2016 — V. 25, N 1 — P. 39–42.
11. Гусев А. И. Фазовые равновесия, фазы и соединения в системе Ti—C // Успехи химии. — 2002. — Т. 71, № 6. — С. 507–532.
12. Рогачев А. С., Мукасьян А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетку. — М.: Физматлит, 2012.

*Поступила в редакцию 8/XI 2017 г.,  
в окончательном варианте — 30/I 2018 г.*