

УДК 544.45

ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОЙ ВЗРЫВ СМЕСИ ТИТАН — САЖА В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ. III. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

В. А. Щербаков, А. В. Щербаков

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

Представлены результаты диагностики тепловых режимов электротеплового взрыва (ЭТВ) смеси порошков титана и сажи в условиях квазиизостатического сжатия. Изучено влияние давления квазиизостатического сжатия на тепловые и электрические параметры ЭТВ. Показано, что при низком давлении реализуется неоднородный, а при высоком — однородный нагрев исследуемого образца. Предложен критерий для определения теплового режима ЭТВ гетерогенной смеси, основанный на соотношении времен экзотермического взаимодействия и изменения электрического тока на стадии теплового взрыва. Установлено, что при неоднородном нагреве образца на зависимости скорости изменения электрического тока от времени имеется один, а в случае однородного нагрева — два пика. Дано объяснение аномально низкой эффективной температуры воспламенения гетерогенной смеси титан — сажа.

Ключевые слова: ЭТВ, тепловой режим, воспламенение, диагностика, карбид титана.

DOI 10.15372/FGV20190609

ВВЕДЕНИЕ

В теории различают три уровня экспериментальной диагностики горения систем в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. Первый уровень основан на феноменологическом подходе и связан с изучением влияния параметров реакционной смеси (содержание реагентов, дисперсность частиц, плотность и размер исследуемого образца) на температуру, скорость и состав продуктов горения. Полученные результаты используют для определения оптимальных условий синтеза качественного целевого продукта СВС.

Второй уровень — исследование механизма горения СВС-систем. Используя оптический пирометр [2] и методику микротермопарных измерений [3], определяют температурный профиль волны горения. Дополнительно методами микронзондового анализа и растровой электронной микроскопии проводят исследование закаленных образцов для установления состава промежуточных продуктов горения [4]. На основе анализа полученных результатов можно установить механизм и зонную структуру волны горения.

Третий уровень включает в себя сложные

экспериментальные исследования формирования промежуточных продуктов горения *in situ* с использованием синхротронного излучения [5], динамического рентгенофазового анализа [6]. Указанные методы позволяют получить важную информацию о кинетике и механизме высокотемпературного взаимодействия непосредственно в волне горения. Несмотря на достигнутые успехи, применение этих методов ограничено низким временным разрешением.

Исследование оптимальных условий получения керамических и металлокерамических материалов интегральными методами, сочетающими экзотермический синтез и прессование горячих целевых продуктов, позволяет получить информацию о процессах, протекающих во всем объеме шихтовой заготовки. В условиях квазиизостатического сжатия измерение скорости горения оптическими методами затруднено отсутствием возможности визуального наблюдения образца. Закономерности горения системы Ti—Si в этих условиях изучали с помощью методики, основанной на измерении тепловых и электрических параметров [7]. С помощью двух вольфрам-рениевых термопар, спаи которых устанавливали на оси цилиндрического образца на некотором расстоянии друг от друга, измеряли разность температур ($\Delta T = T_1 - T_2$) и разность электриче-

ских потенциалов ($\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$) между однородными термопарными электродами. Измерение тепловых и электрических параметров волны горения в одних и тех же точках исследуемого образца позволило получить зависимость $\Delta\varphi(\Delta T)$, установить формирование контактов между реагентами на начальной стадии взаимодействия, измерить ширину волны горения смеси порошков титана и кремния.

Целью настоящей работы является исследование влияния давления квазиизостатического сжатия на закономерности электротеплового взрыва (ЭТВ) смеси титана и сажи.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема лабораторной установки, порядок проведения экспериментов, приготовления реакционной смеси и исследуемых образцов, а также методы исследования фазового состава и микроструктуры продуктов ЭТВ представлены в работах [8, 9].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Термограммы ЭТВ

Термограммы ЭТВ, полученные при напряжении $U = 9$ В и разных давлениях квазиизостатического сжатия, приведены на рис. 1. По характерным изломам на термограммах ЭТВ определяли стадии предвзрывного нагрева $T_0 < T < T_{ign}$, теплового взрыва $T_{ign} < T < T_{max}$ и постпроцесса $T_s < T < T_{max}$,

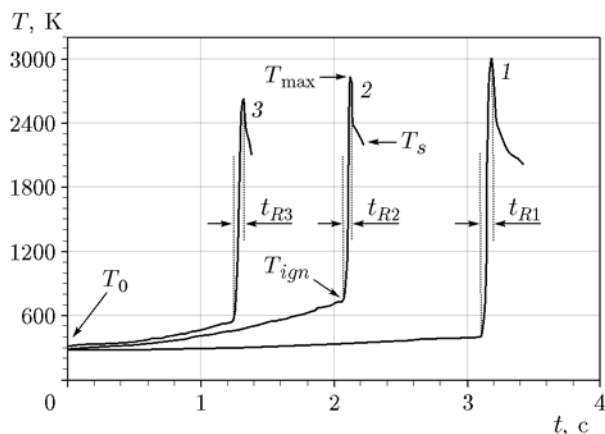


Рис. 1. Термограммы ЭТВ смеси титана и сажи, полученные при $U = 9$ В и $p = 8$ (1), 48 (2), 96 МПа (3)

протекающего при остывании конечного продукта (рис. 1, кривые 1–3). Температура остывания (T_s) не является характеристикой ЭТВ и используется для обозначения стадии постпроцесса, на которой достигается минимальное значение электрического сопротивления образца.

При увеличении давления от 8 до 96 МПа время воспламенения уменьшается от 3.1 до 1.2 с, а максимальная температура теплового взрыва T_{max} — от 3000 до 2500 К. Уменьшение t_{ign} связано с увеличением электропроводности, а уменьшение T_{max} — с увеличением теплопроводности и скорости отвода тепла из образца. Отметим, что давление квазиизостатического сжатия практически не влияет на время экзотермического взаимодействия, которое составляет 60 мс (см. ниже табл. 2).

Температура воспламенения T_{ign} , в отличие от t_{ign} и T_{max} , изменяется немонотонно. При давлении 24 МПа достигается максимальное значение $T_{ign} \approx 700$ К, а при 8 МПа — anomalously low value $T_{ign} \approx 400$ К. О причине возникновения аномалии будет сказано ниже.

2.2. Электрические параметры ЭТВ

Зависимости электрического тока I и электрического сопротивления R от времени, полученные при ЭТВ смеси титана и сажи при разных давлениях квазиизостатического сжатия, представлены на рис. 2 и 3. Видно, что на стадии теплового взрыва электрические параметры, так же как тепловые, изменялись скачкообразно (рис. 2 и 3, кривые 1–3). Значения

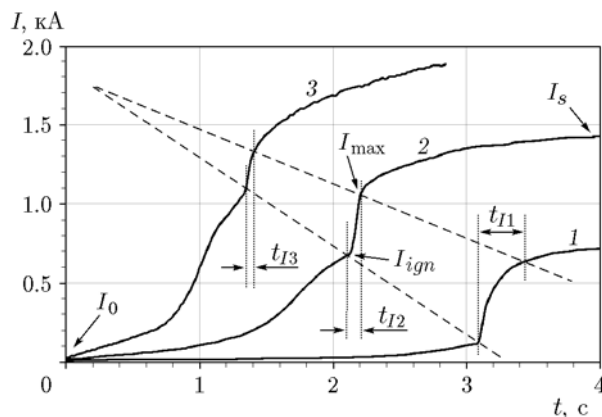


Рис. 2. Зависимости электрического тока от времени, полученные при ЭТВ смеси титана и сажи при $U = 9$ В и $p = 8$ (1), 48 (2), 96 МПа (3)

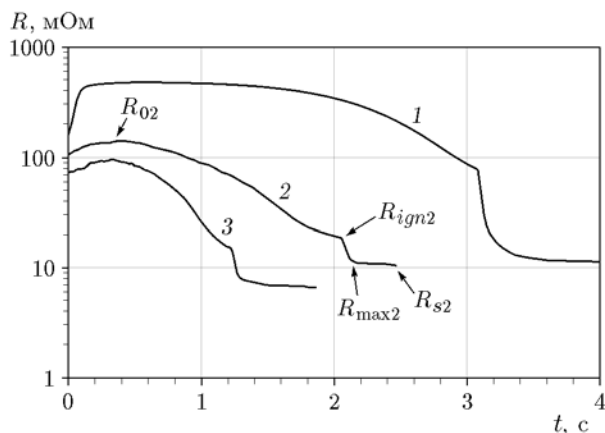


Рис. 3. Зависимости электрического сопротивления от времени, полученные при ЭТВ смеси титана и сажи при $U = 9$ В и $p = 8$ (1), 48 (2), 96 МПа (3)

параметров I_{ign} , R_{ign} и I_{max} , R_{max} соответствуют значениям электрического тока и электрического сопротивления, которые устанавливаются при T_{ign} и T_{max} соответственно.

По аналогии с [8] штриховые линии на рис. 2, проведенные через характерные точки I_{ign} и I_{max} , разделяют кривые на стадии предвзрывного нагрева ($I_0 < I < I_{ign}$), теплового взрыва ($I_{ign} < I < I_{max}$) и остывания ($I_{max} < I < I_s$). При экстраполяции штриховые линии пересекаются в точке. Это обусловлено тем, что при высоком давлении квазиизостатического сжатия электрическое сопротивление исследуемого образца уменьшается до минимального значения, которое при ЭТВ не изменяется. Поэтому в точке пересечения штриховых линий изменение силы электрического тока ΔI стремится к нулю.

В табл. 1 представлены значения электрического сопротивления образца, которые достигаются при T_0 , T_{ign} , T_{max} и T_s . Видно, что увеличение давления квазиизостатического сжа-

тия приводит к уменьшению не только R_0 , но и R_{ign} , R_{max} и R_s .

На стадии предвзрывного нагрева электрическое сопротивление образца уменьшается на $84 \div 85$ % относительно исходного, и эта величина не зависит от давления квазиизостатического сжатия. Это связано с разрушением оксидных пленок на поверхности частиц титана и формированием электрического контакта между частицами.

2.3. Обсуждение результатов

Экспериментальное исследование быстропротекающего высокотемпературного взаимодействия в гетерогенной смеси титана и сажи основано на измерении тепловых и электрических параметров ЭТВ. Получаемая при регистрации этих параметров информация имеет качественное различие. В первом случае температура ЭТВ, измеренная с помощью вольфрам-рениевой термопары, является локальной характеристикой, отражающей процессы в прилегающей к термопаре области. Во втором случае электрические параметры (электрический ток, напряжение и сопротивление) являются интегральными и отражают процессы во всем объеме исследуемого образца. Это позволяет изучить процессы, протекающие в ходе ЭТВ, двумя независимыми методами. Важно отметить, что измерение электрических характеристик, в отличие от тепловых, осуществляется практически безынерционно, так как скорость их измерения зависит от быстродействия используемых измерительных приборов.

Сравнительный анализ времени изменения тепловых (локальных) t_R и электрических (интегральных) t_I характеристик позволяет определить режим нагрева исследуемого образца в ходе ЭТВ. Очевидно, что при условии $t_R \approx t_I$ нагрев образца будет однородным, а при $t_R < t_I$ — неоднородным. Определение условий однородного нагрева при ЭТВ является важным для исследования кинетики и механизма высокотемпературного взаимодействия в гетерогенной смеси.

В табл. 2 представлены значения t_R и t_I , полученные при различных давлениях. Видно, что при низком давлении квазиизостатического сжатия $t_R/t_I = 0.2$, а при высоком $t_R/t_I = 1$. Это указывает, что в ходе ЭТВ смеси титана и сажи в первом случае реализуется неоднородный, а во втором — однородный нагрев.

Таблица 1

Электрическое сопротивление при различных давлениях

p , МПа	R_0 , мОм	R_{ign} , мОм	R_{max} , мОм	R_s , мОм	$(R_0 - R_{ign})/R_0$, %
8	500	80	12	11	84
48	130	20	11	10	85
96	100	15	7	6	85

Таблица 2
Временные характеристики стадии
теплового взрыва при различных давлениях

p , МПа	t_R , мс	t_I , мс	t_R/t_I
8	60	300	0.20
48	60	90	0.84
96	60	60	1.00

Для объяснения полученных результатов рассмотрим влияние давления квазиизостатического сжатия на нагрев исходного образца.

Компоненты реакционной смеси титана и сажи обладают высокой электропроводностью. Исходный образец состоит из двух взаимопроникающих структур (электрических цепочек), образованных частицами титана и сажи. Электрическое сопротивление порошкового образца зависит от приложенного давления: чем выше давление, тем меньше электрическое сопротивление. Это подтверждается результатами измерения электрического сопротивления исходного образца при различных давлениях (см. табл. 1).

Уменьшение электрического сопротивления обусловлено увеличением числа контактов между частицами, так как частицы титана и сажи при холодном прессовании из-за высокой жесткости плохо деформируются. При высоком давлении в образце формируются электрические цепочки, состоящие практически из всех частиц смеси, а при низком — только из части частиц. Условие однородного нагрева гетерогенного образца — джоулев нагрев всех частиц смеси. Выполнение данного условия подтверждается отпечатками частиц сажи, которые сформировались на поверхности частиц титана при высоком давлении, и указывает, что все частицы находились в условиях квазиизостатического сжатия [10].

Формирование электрических контактов между частицами смеси можно определить из зависимостей $\frac{dI}{dt}$ от времени. Такие зависимости, полученные при различных давлениях квазиизостатического сжатия, представлены на рис. 4. Видно, что экспериментальные кривые при низком и высоком давлении качественно различаются: в первом случае имеется один пик (кривая 1), а во втором — два пика (кривые 2, 3) (рис. 4). В [9] показано, что первый пик отражает формирование контактов

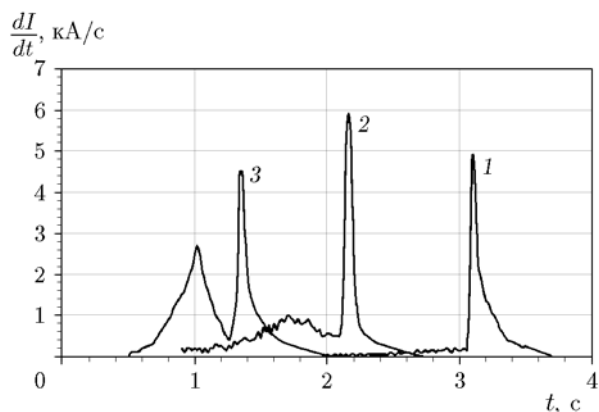


Рис. 4. Зависимости скорости изменения электрического тока от времени, полученные при ЭТВ смеси титана и сажи при $U = 9$ В и $p = 8$ (1), 48 (2), 96 МПа (3)

между частицами смеси на стадии предвзрывного нагрева, второй пик — на стадии теплового взрыва. Важно отметить, что уменьшение давления квазиизостатического сжатия приводит к снижению высоты первого пика.

Качественное различие кривых связано с проявлением однородного или неоднородного нагрева образца, спрессованного из смеси порошков титана и сажи. При высоком давлении квазиизостатического сжатия достигается максимальное число контактов, в которых участвуют практически все частицы смеси. Это обеспечивает однородный нагрев исследуемого образца, в ходе которого контакты формируются быстрее, чем происходит экзотермическое взаимодействие порошковых реагентов. Поэтому на зависимостях $\frac{dI}{dt}$ от времени имеется два пика.

При низком давлении число контактов между частицами значительно меньше, чем при высоком. Образец нагревается неоднородно, так как электрический ток протекает через частицы, включенные в электрические цепочки. Нагретые джоулевым теплом частицы реагентов образуют горячие очаги, в которых протекает экзотермическое взаимодействие реагентов.

Не включенные в электрические цепочки частицы смеси нагреваются при распространении тепла от горячих очагов по кондуктивному механизму. В этих условиях вклад в формирование электрических контактов между частицами при пропускании электрического тока является незначительным. Поэтому при низком

давления на зависимости $\frac{dI}{dt}$ от времени имеет один максимум.

ВЫВОДЫ

1. На основе измерения тепловых и электрических параметров проведена диагностика тепловых режимов ЭТВ смеси порошков титана и сажи в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что при низком давлении реализуется неоднородный, а при высоком — однородный нагрев исследуемого образца.

2. Предложен критерий для определения теплового режима ЭТВ гетерогенной смеси, основанный на соотношении времен экзотермического взаимодействия (t_R) и изменения силы электрического тока (t_I) на стадии теплового взрыва. При выполнении условия $t_R \approx t_I$ гетерогенный образец нагревается однородно, а при $t_R < t_I$ — неоднородно.

3. Установлено, что в случае неоднородного нагрева образца на зависимости $\frac{dI}{dt}$ от времени имеется один, а в случае однородного нагрева — два пика. В условиях неоднородного нагрева термодинамика регистрирует эффективную температуру, значение которой существенно ниже температуры воспламенения гетерогенной смеси для режима однородного нагрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
2. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. Л. Зоны горения самораспространяющейся волны синтеза // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 3. — С. 445–446.
3. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А. Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 250, № 4. — С. 880–884.
4. Рогачев А. С., Мукасьян А. С. Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2013.
5. Rogachev A. S., Gachon J.-C., Grigoryan H. E., Nosyrev A. N., Tsygankov P. A., Schuster J. C., Vrel D. Phase evolution during gasless combustion of the micro- and nano-heterogeneous systems: time-resolved study by synchrotron radiation diffraction analysis // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. — 2005. — V. 543. — P. 175–179.
6. Пономарев В. И., Хоменко И. О., Мержанов А. Г. Лабораторный метод динамической рентгенографии // Кристаллография. — 1995. — Т. 40, № 1. — С. 14–17.
7. Щербаков В. А., Баринев В. Ю. Измерение термоЭДС и определение параметров горения смеси 5Ti + 3Si в условиях квазиизостатического сжатия // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 2. — С. 39–46. — DOI 10.15372/FGV20170205.
8. Щербаков В. А., Щербаков А. В., Бостанджиян С. А. Электротепловой взрыв смеси титан — сажа в условиях квазиизостатического сжатия. I. Тепловые и электрические параметры // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 83–91. — DOI 10.15372/FGV20190108.
9. Щербаков В. А., Щербаков А. В., Бостанджиян С. А. Электротепловой взрыв смеси титан — сажа в условиях квазиизостатического сжатия. II. Кинетика и механизм взаимодействия в смеси титан — сажа // Физика горения и взрыва. — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 92–99. — DOI 10.15372/FGV20190109.

Поступила в редакцию 13.11.2018.

После доработки 17.01.2019.

Принята к публикации 20.02.2019.