

На правах рукописи



БАРИНОВ ВАЛЕРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**ГОРЕНИЕ СВС-СОСТАВОВ В УСЛОВИЯХ
КВАЗИСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ**

Специальность 01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества.

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Черноголовка – 2013

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук
«Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН».

Научный руководитель	Доктор физико-математических наук, профессор Щербаков Владимир Андреевич
Официальные оппоненты	Доктор технических наук, профессор Юхвид Владимир Исаакович Кандидат физико-математических наук, Уткин Александр Васильевич
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

Защита диссертации состоится « 25 » декабря 2013 г. в 10⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета Д 002.092.01 при Учреждении Российской академии наук Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 142432, г. Черноголовка, Московской области, ул. Ак. Осипяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН.

Автореферат разослан « 25 » ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.092.01
к.ф.-м.н.



И.С. Гордополова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Горение гетерогенных систем широко используется для получения тугоплавких соединений: оксидов, карбидов, боридов, нитридов, силицидов, гидридов, интерметаллидов и др. На основе этого процесса разработаны эффективные способы получения керамических, металлокерамических и композиционных материалов, получивших название СВС-компактирование и СВС-экструзия. В их основе лежит экзотермическое взаимодействие исходных реагентов, которое используется для синтеза целевого продукта и подготовки его для высокотемпературного деформирования (уплотнения) под действием механической нагрузки.

Давление сжатия оказывает влияние на процесс горения, увеличивая поверхность контактов между частицами разнородных реагентов, что может существенным образом изменить параметры тепло- и массопереноса, определяющие механизм экзотермического взаимодействия компонентов гетерогенной смеси. Изучение влияния давления на механизм тепло- и массопереноса и закономерности горения гетерогенных систем является важной задачей общей теории горения. Данное исследование позволит выявить влияние теплопроводности гетерогенной смеси на режимы теплового гомогенного или гетерогенного горения при условии сохранения химического и дисперсного состава гетерогенной смеси; выявить возможность реализации квазигомогенного режима горения; изучить влияние давления квазистатического сжатия на закономерности горения смесей титан–сажа, титан–алмаз и цинк–сера.

К настоящему времени изучено влияние давления на плотность и физико-механические характеристики керамических и композиционных материалов, полученных СВС-компактированием. Однако закономерности горения гетерогенных систем при изменении давления сжатия в широком интервале практически не изучены. Такая информация представляет значительный интерес для расширения фундаментальных представлений о механизме высокотемпературного быстропротекающего взаимодействия в гетерогенных системах и решения прикладных задач.

Экспериментальное исследование закономерностей горения гетерогенных систем включает измерение скорости и температуры горения. Для измерения параметров горения гетерогенных систем в бомбе постоянного давления были разработаны методики, основанные на фото- и видеорегистрации процесса, получившие наибольшее распространение благодаря высокой надежности, достаточной точности и простоте использования в эксперименте.

Использование традиционных методов для регистрации процесса и выявления закономерностей горения в условиях воздействия сжимающего давления на помещенный в пресс-форму образец затруднено отсутствием возможности его визуального наблюдения. Поэтому возникла необходимость в разработке методов измерения скорости горения, основанных на измерении возникающей в процессе горения ЭДС и интенсивности свечения зоны реагирования. Основное достоинство разработанных методов заключается в возможности безинерционного измерения параметров горения.

Цель и задачи работы

Основной целью настоящей работы являлось исследование горения СВС-составов в условиях квазистатического сжатия. Для достижения этой цели решались следующие задачи:

1. Разработка методик экспериментального исследования закономерностей горения гетерогенных систем в условиях квазистатического сжатия до давлений 100 МПа.
2. Исследование процессов возникновения ЭДС в ходе горения электропроводных (титан–сажа) и диэлектрических (титан–алмаз, цинк–сера) гетерогенных смесей в условиях квазистатического сжатия.
3. Исследование влияния давления сжатия и состава исходной реакционной смеси на закономерности горения гетерогенных конденсированных систем титан–сажа, титан–алмаз, цинк–сера.

На защиту выносятся:

1. Интегральная методика исследования горения гетерогенных смесей в условиях квазистатического сжатия.
2. Результаты исследования влияния состава гетерогенных смесей титан–сажа и титан–алмаз на скорость горения в условиях квазистатического сжатия.
3. Результаты исследования влияния давления сжатия на скорость горения смесей титан–сажа, титан–алмаз и цинк–сера.
4. Результаты исследования электрических сигналов, возникающих при горении смесей титан–сажа, титан–алмаз и цинк–сера в условиях квазистатического сжатия.

Научная новизна

1. Впервые показано, что в условиях квазистатического сжатия скорость горения смеси титан–сажа может достигать значения 220 мм/с при давлении 24 МПа. Дальнейшее увеличение давления приводит к ее снижению.

2. Впервые установлено, что в условиях квазистатического сжатия отношение адиабатической скорости горения смеси титан–сажа к критической составляет 1,67, что практически совпадает с известной в теории горения величиной $1/\sqrt{e}$, характерной для режима гомогенного горения.

3. Впервые показано, что квазистатическое сжатие является эффективным способом управления режимами горения гетерогенной смеси.

4. Впервые показано, что в условиях квазистатического сжатия при изменении состава смесей титан–сажа и титан–алмаз концентрационные пределы горения расширяются по сравнению с горением без сжатия.

5. Впервые установлено, что ЭДС, возникающая при горении электропроводной смеси титан–сажа, имеет тепловую природу, обусловленную эффектом Зеебека. Величина ЭДС зависит от градиента температуры на стадиях зажигания, горения и остывания.

6. Впервые показано, что ЭДС, возникающая при горении гетерогенной смеси титан–алмаз, достигает значения – 1 В и обусловлена высвобождением статического заряда.

7. Впервые установлено, что изменение состава смеси титан–алмаз приводит к изменению полярности возникающей при горении ЭДС.

8. Впервые обнаружено, что при горении гетерогенной смеси цинк–сера возникает электрический сигнал длительностью ~ 10 секунд. Максимальное значение амплитуды сигнала достигает 150–200 мВ. Давление квазистатического сжатия оказывает влияние на амплитуду и длительность электрического сигнала.

Практическая ценность

1. Предложена методика исследования закономерностей горения гетерогенных смесей в условиях квазистатического сжатия, позволяющая значительно снизить влияние примесного газовыделения.

2. На основе измерения ЭДС горения предложена интегральная методика исследования основных стадий СВС – зажигания, горения и остывания – в условиях квазистатического сжатия.

3. Показана принципиальная возможность получения плотных электропроводных тугоплавких материалов на основе карбида титана и графита.

Личный вклад автора

Автору принадлежит решающий вклад в подготовке, выполнении и оформлении диссертационной работы, включающий в себя: постановку задач, обоснование и выбор объектов исследования, разработку экспериментальных методов исследований, проведение экспериментов, обработку полученных результатов, формулировку выводов и написание статей.

Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на XXII симпозиуме «Современная химическая физика», 2010 г., Туапсе; VI, VII, VIII, IX и X Всероссийских школах-семинарах по структурной макрокинетике для молодых ученых, 2008, 2009, 2010, 2011 и 2012 гг., Черноголовка; Всероссийской конференции, приуроченной к 90-летию со дня рождения академика И.Ф. Образцова, ИПРИМ РАН, 2010 г., Москва; VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов, ИМЕТ РАН, 2011 г., Москва; II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики», 2013 г., VIII международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», 2013 г., Минск, XII Симпозиум по СВС, 2013 г., (США, Техас).

Публикации

По результатам работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, представленных в списке ВАК.

Объем работы

Диссертация объемом 122 страницы состоит из введения, пяти глав, выводов и включает 59 рисунков, 3 таблицы. Список литературы содержит 127 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

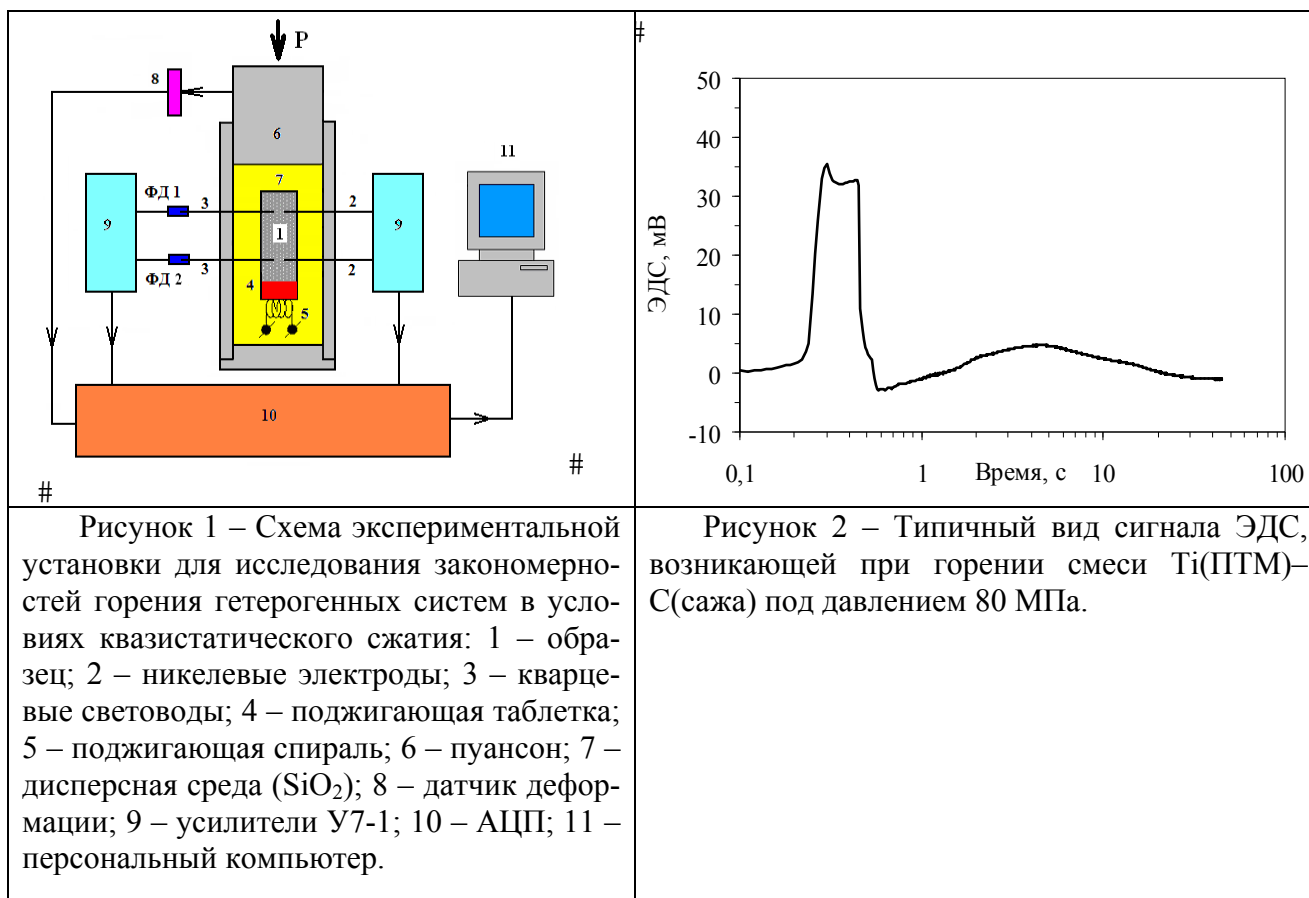
Во введении дана краткая характеристика работы, обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, отражены научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен литературный обзор научных работ по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу тугоплавких неорганических материалов. Сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, вытекающие из литературного обзора по теме диссертации.

Во второй главе излагается методика проведения экспериментов; дается описание экспериментальной установки для исследования горения гетерогенных конденсированных систем в условиях действия постоянного квазистатического давления, проводимых в процессе горения измерений и методик, используемых для исследования свойств исходных веществ и конечных продуктов. Для определения скорости горения использовались методики, основанные на измерении возникающей в процессе горения ЭДС, интенсивности светового излучения из зоны реагирования и термопарная методика. Температуру горения измеряли по стандартной методике с использованием вольфрам-рениевых термопар диаметром 200 мкм.

В экспериментах использовали цилиндрические образцы диаметром 12 и высотой 15 мм, спрессованные до относительной плотности 0,6. Их помещали в реакционную пресс-форму, в которой создавали условия квазистатического сжатия. Экспериментальная установка (Рисунок .1) состояла из пневматического пресса (усилие 8 т), реакционной пресс-формы и системы регистрации параметров процесса. Давление в пресс-форме устанавливали до поджигания образца и поддерживали постоянным в течение всего эксперимента. Минимально возможное давление составляло 1,0 МПа, максимальное – 100 МПа. Средняя скорость горения на длине образца определялась по интервалу времени между характерными точками сигналов ЭДС, возникающих на измерительных электродах из никелевой фольги толщиной 100 мкм. Electrodes размещались на торцах цилиндрических образцов.

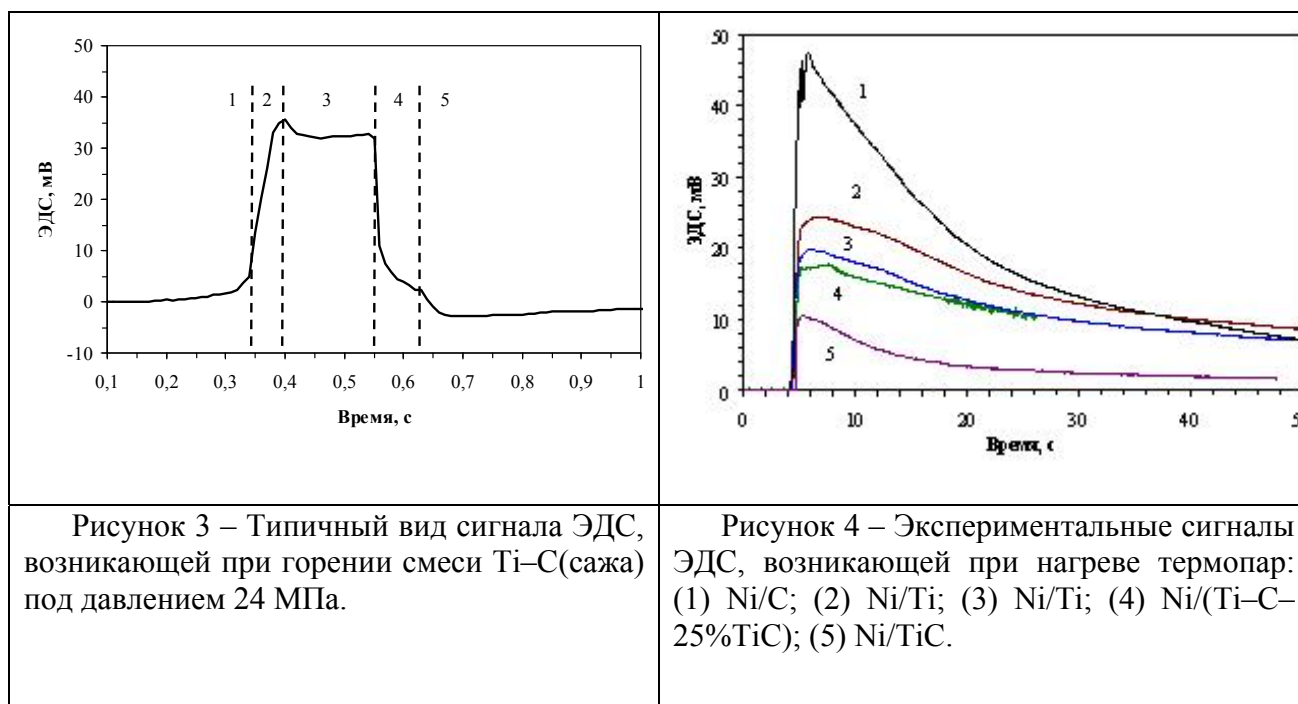
Типичный сигнал ЭДС, возникающей при горении смеси Ti-C(сажа), представлен на рисунке 2. Сигнал имеет П-образную форму и отражает основные стадии процесса: зажигание, горение и остывание образца. Установлено, что характерные изломы на сигналах ЭДС непосредственно связаны с горением образца и ограничены временем распространения фронта горения между электродами.



Третья глава посвящена особенностям возникновения ЭДС при горении гетерогенной смеси Ti–C(сажа). С использованием независимых методик измерения разности электрических потенциалов между никелевыми электродами, температуры и интенсивности излучения вблизи никелевых электродов установлено, что продолжительность П-образной части электрического сигнала в точности соответствует времени распространения фронта горения между электродами. Она имеет вид ломаной кривой (рисунок 3). С учетом данных, полученных с помощью фотодиодов, можно заключить, что характерные периоды сигнала ЭДС соответствуют определенным стадиям горения гетерогенной смеси. Изменение ЭДС в интервале (1) обусловлено нагревом исходного образца на стадии зажигания. Резкое увеличение ЭДС в интервале (2) связано с подъемом температуры в ходе экзотермического взаимодействия в зоне реагирования. Постоянство ЭДС в интервале (3) отражает стадию распространения фронта горения. Резкое уменьшение ЭДС в интервале (4) указывает на выравнивание температур в контактах 1 и 2 в момент окончания горения. Интервал 5 соответствует стадии остывания.

Для того чтобы установить вклад каждого компонента смеси в величину возникающего электрического сигнала, был проведен модельный эксперимент. На рисунке 4 представлены электрические сигналы, полученные при подаче теплового импульса от сгоревшей поджигающей таблетки на торцевую поверхность образца, спрессованного из порошка сажи (1), титана различной дисперсности (2,3), реакционной смеси, разбавленной конечным продуктом на 25 масс. % (4) и карбида титана (5). Видно, что во всех случаях при нагреве возникает ЭДС одинаковой полярности. Это обусловлено тем, что материалы обладают электронным типом проводимости: титан – металлический проводник, карбид титана металлоподобный проводник, сажа – полупроводник с электронной проводимостью. В случае использования сажи термо-ЭДС достигает наибольшего значения. Для материалов с электронным типом

проводимости нагрев приводит к возникновению положительного электрического потенциала в области с высокой температурой и отрицательного – в области с низкой температурой. В результате сформировавшегося градиента температуры свободные электроны совершают направленное движение в проводнике или полупроводнике.



В таблице 1 приведены результаты расчетов величины ЭДС, возникающей в различных термопарах на стадиях инертного нагрева и при горении образца. Величину ЭДС рассчитывали по известной формуле:

$$\varepsilon = \alpha_{12}\Delta T$$

где α_{12} – коэффициент термо-ЭДС,

ΔT – разность температур между первым и вторым спаем.

Видно, что практически во всех рассмотренных случаях расчетные и экспериментальные значения ЭДС практически совпадают, что свидетельствует о тепловой природе ЭДС горения смеси Ti–C.

Таблица 1 – Сравнение рассчитанных значений термо-ЭДС с экспериментальными данными

Термопара	Коэффициент термо-ЭДС $\Delta\alpha$, мкВ/К	ΔT , К	$E_{\text{расч}}$, мВ	$E_{\text{эксп}}$, мВ
C/Ni	28,87	1500	43,31	48,13
C/Ti	11,76	3000	35,28	35,25
TiC/Ni	7,61	1500	11,42	11,19
Ti/Ni	17,11	1500	25,67	25,29
Ti/C	11,76	3000	35,28	35,84
Ti/3,5C	11,76	2084	24,51	28,62

ЭДС резко возрастает с началом экзотермического взаимодействия в гетерогенной смеси, что проявляется резким подъемом сигнала, разделяющим стадии инертного прогрева и начала экзотермического взаимодействия. По-видимому, этот излом обусловлен тем, что на стадии зажигания ЭДС генерируется «пассивной» термопарой, состоящей из реакционной

смеси Ti–C и никелевых электродов, а при экзотермическом взаимодействии – «активной», состоящей из горячего продукта реакции (TiC), реакционной смеси Ti–C и никелевых электродов. «Пассивная» термопара нагревается тепловым потоком, поступающим от горячей поджигающей таблетки, а «активная» – теплом, выделяющимся в ходе экзотермического взаимодействия.

На рисунке 5 схематически представлено вероятное изменение состава термопары в процессе горения. На стадии зажигания «пассивная» термопара составлена из «исходного образца» соединенного с никелевыми электродами (Ni/TiC/Ni). В процессе горения она превращается в «активную» термопару, в которой часть «исходного образца» заменена конечным продуктом – карбидом титана. На стадии остывания «активная» термопара вновь становится «пассивной», так как в ее состав входит только «конечный продукт», соединенный с никелевыми электродами (Ni/TiC/Ni).

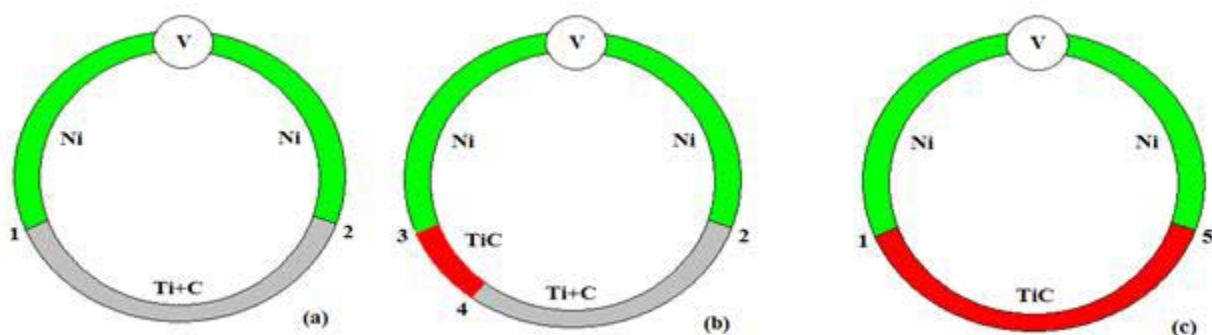


Рисунок 5 – Схемы «пассивной» и «активной» термопар: (a) (Ni/Ti–C/Ni); (b) (Ni/TiC/Ti–C/Ni); (c) (Ni/TiC/Ni).

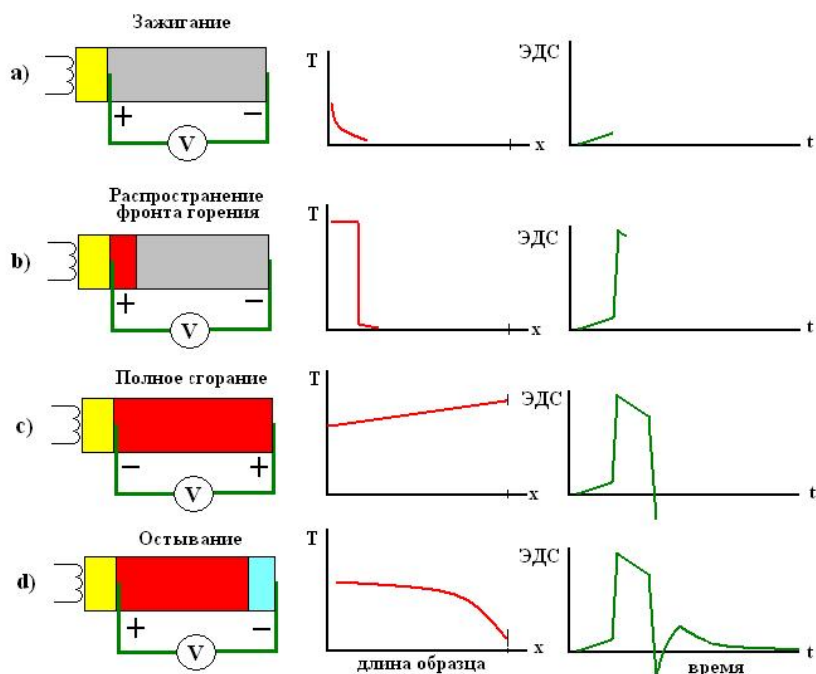


Рисунок 6 – Качественная схема возникновения ЭДС в смеси Ti–C на стадиях зажигания (a), распространения фронта горения (b), момента полного сгорания (c) и остывания (d).

На стадии зажигания «пассивная» термопара образована «исходным образцом», соединенного с никелевыми электродами [Ni/(Ti–C)/Ni]. На стадии горения она превращается в

«активную» термопару, в которой часть «исходного образца» заменена конечным продуктом – TiC. На стадии остывания «активная» термопара вновь становится «пассивной», так как в ее состав входит только конечный продукт, соединенный с электродами (Ni/TiC/Ni).

На рисунке 6 схематически представлена возможная эволюция сигнала ЭДС, возникающей при горении смеси Ti–C на стадиях зажигания (а), распространения фронта горения (b,c) и остывания (d).

На первой стадии тепловой импульс от поджигающей таблетки формирует в поверхностном слое исходного образца градиент температуры и соответствующую ему величину ЭДС. Нарастание ЭДС обусловлено скоростью нагрева «пассивной» термопары поступающим тепловым потоком. При этом полярность сигнала соответствует изменению электронной плотности, характерной для проводников: в области с высокой температурой возникает положительный, а в области с низкой температурой – отрицательный электрический потенциал.

На стадии распространения волны горения в момент включения экзотермической реакции «пассивная» термопара превращается в «активную» с более высокой скоростью нагрева и, соответственно, с более высокой скоростью генерации ЭДС. На модельной кривой изменение состояния термопары проявляется в виде характерного излома, разделяющего зоны прогрева и реагирования. Повышение температуры во фронте горения приводит к увеличению ЭДС до максимальной величины (см. рис. 6b). На стадии распространения фронта горения по образцу величина ЭДС практически не изменяется, а полярность ЭДС сохраняется (см. рис. 6c).

По мере приближения фронта горения ко второму «спая» термопары ЭДС уменьшается, так как уменьшается разность температур между контактами. В адиабатических условиях после сгорания образца температуры первого и второго «спаев» выравниваются и, соответственно, прекращается генерация ЭДС. Однако в реальных условиях влияние теплотерь приводит к снижению температуры за фронтом горения. В результате после сгорания образца температура второго «спая» термопары оказывается выше, чем первого. Это приводит к изменению знака градиента температуры в образце и возникновению ЭДС отрицательной полярности. Снижение температуры за фронтом горения является причиной уменьшения амплитуды ЭДС на стадии распространения фронта горения. На стадии остывания температура второго спая снижается быстрее, чем первого. Это снова приводит к изменению знака градиента температуры и полярности ЭДС и может повторяться неоднократно.

Глава 4 посвящена результатам экспериментального исследования горения системы Ti–C в условиях квазистатического сжатия. Интерес к данному исследованию обусловлен тем, что в зависимости от аллотропной модификации, углерод проявляет различные физические и химические свойства. В отличие от сажи, алмаз обладает более низкой реакционной способностью и электропроводностью, но более высокой плотностью и теплопроводностью. Первая часть данной главы посвящена исследованию (морфологии) продуктов горения смесей Ti–C(сажа) и Ti–C(алмаз) Для исследования закономерностей горения использовались смеси порошков титана марки ПТМ, сажи П804-Т и детонационного алмаза ДАГк-20 производства ИПХФ. Эксперименты проводились при различном содержании углерода в исходной смеси (с избытком или недостатком) при давлении 8 МПа. На рентгенограмме продуктов горения смесей с избыточным содержанием алмаза присутствуют только пики карбида титана, пики углерода при этом полностью отсутствуют. Данный факт можно объяснить фазовым переходом алмаза в волне горения в рентгеноаморфный графит. Содержание аморфного графита в конечном продукте подтверждается результатами микрозондового анализа. Установлено, что конечный продукт содержит две фазы: карбид титана и аморфный графит, заполняющий пространство между частицами карбида титана.

Во второй части данной главы излагаются результаты экспериментального изучения влияния квазистатического давления на закономерности горения гетерогенной смеси Ti–C(сажа).

Из теории известно, что скорость горения гетерогенных систем пропорциональна теплопроводности образца, мощности химического тепловыделения и обратно пропорциональна размеру частиц. Соотношение размера частиц исходных реагентов определяет масштаб гетерогенности смеси. Под давлением квазистатического сжатия частицы не разрушаются, а изменяется лишь поверхность контакта между ними. Поэтому приложение сжимающего давления к образцу позволяет увеличить его теплопроводность, сохраняя при этом химический состав и масштаб гетерогенности.

Об изменении теплопроводности при сжатии можно судить по изменению электропроводности исходных образцов, так как обе характеристики зависят от поверхности контакта частиц реагентов. На рис. 7 представлена зависимость электрического сопротивления исходных образцов (кривые 1,2) и конечного продукта (кривая 3) от давления сжатия.

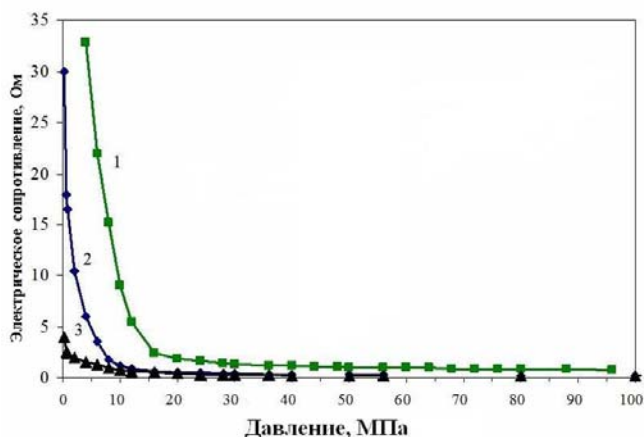


Рисунок 7 – Зависимость электрического сопротивления исходных смесей Ti(ПТМ)–C(сажа) (1), Ti(ПТК)–C(сажа) (2) и конечного продукта (3) от давления сжатия.

Видно, что резкое уменьшение электрического сопротивления исходных образцов, спрессованных из смеси, содержащей титан марки ПТК, наблюдается при увеличении давления сжатия до 8 МПа, а из смеси, содержащей титан марки ПТМ – до 20 МПа. Дальнейшее увеличение давления не приводит к существенному изменению электрического сопротивления.

На рисунке 8 представлена зависимость скорости горения смесей Ti(ПТМ)–C(сажа) (1) и Ti(ПТК)–C(сажа) (2) от давления сжатия. При сравнении экспериментальных данных по измерению скорости горения (см. рисунок 8) и электрического сопротивления исходного образца (см. рисунок 7) видно, что увеличение скорости горения наблюдается при уменьшении электрического сопротивления, т.е. увеличении теплопроводности образца. Следует отметить, что максимальные значения скорости горения и минимальные значения электрического сопротивления образца достигаются при одинаковых давлениях сжатия.

Увеличение давления сжатия выше 10 МПа приводит к уменьшению скорости горения смеси Ti–C. Это можно объяснить снижением температуры горения (см. рисунок 9), обусловленным ростом интенсивности отвода тепла из образца вследствие увеличения теплопроводности исходного образца и пористой среды, в которой он находится.

Такое предположение хорошо согласуется с данными химического анализа конечных продуктов на содержание свободного углерода. Методом химического анализа установлено, что с увеличением сжимающего давления содержание свободного углерода в продуктах горения смеси Ti–C(сажа) возрастает от 0,3 до 2,1% масс. При повышении давления сжатия до 100 МПа глубина превращения снижается до 90%. Аналогичный результат достигается при разбавлении реакционной смеси конечным продуктом.

Необходимо также отметить, что примесный газ, выделяющийся при горении, влияет на скорость горения, и под его воздействием горящий образец может увеличиваться в объеме. Горение гетерогенной смеси в условиях квазистатического сжатия позволяет значительно снизить влияние примесного газа.

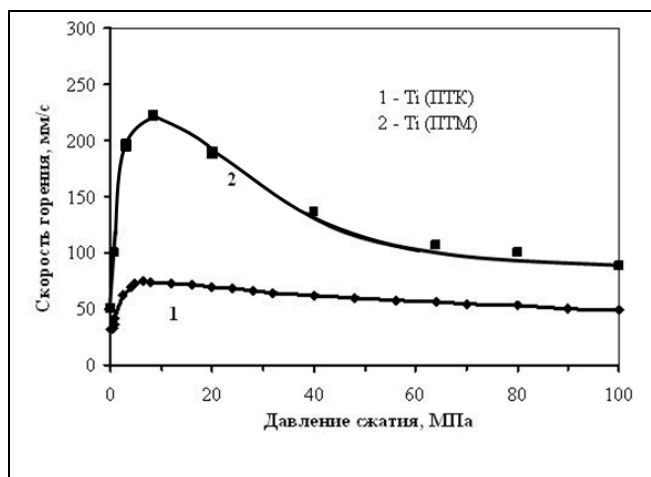


Рисунок 8 – Зависимость средней скорости горения смесей Ti(ПТК)–С(сажа) (1) и Ti(ПТМ)–С(сажа) (2) от давления сжатия.

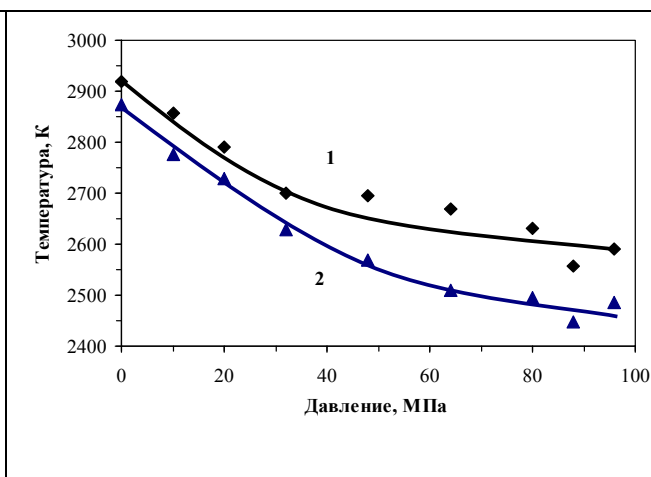


Рисунок 9 – Зависимости максимальной температуры горения в нижней части (1) и в верхней части (2) образца, полученные при горении смеси Ti(ПТМ)–С(сажа) от давления сжатия.

На рис. 10 представлена зависимость скорости горения смеси Ti–C от степени разбавления конечным продуктом (карбидом титана) при давлении сжатия 24 МПа (кривая 1) и без давления (кривая 2). Видно, что при давлении сжатия 24 МПа увеличение степени разбавления смеси конечным продуктом приводит к снижению скорости горения от 75 до 40 мм/с. Критическое значение скорости горения – 40 мм/с – достигается при содержании конечного продукта в реакционной смеси 20% масс. Полученная зависимость отличается от известной в литературе, полученной при горении гетерогенной смеси в бомбе постоянного давления. В этих условиях отношение максимальной скорости горения смеси Ti–C к критической составило ≈ 30 .

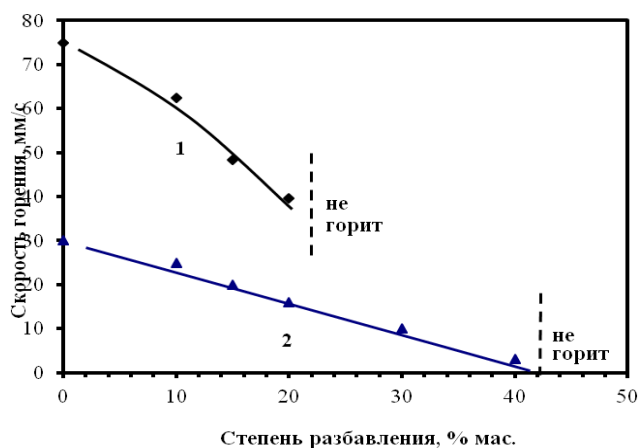


Рисунок 10 – Зависимость скорости горения смеси Ti–C(сажа) от степени разбавления конечным продуктом при давлении сжатия 24 МПа (кривая 1) и без давления (кривая 2).

Квазистатическое сжатие увеличивает теплопроводность исходного образца, что приводит к увеличению скорости горения. При горении в условиях квазистатического сжатия отношение максимальной скорости горения смеси Ti–C к критической равно $\approx 1,7$. Полученное значение практически совпадает с известным в теории горения отношением $U_{ad}/U_{kr} = \sqrt{e} \approx 1,6$, которое характерно для квазигомогенного режима горения. Таким образом, можно заключить, что в условиях сжатия горение гетерогенной смеси протекает в квазигомогенном тепловом режиме.

В третьей части данной главы рассмотрены закономерности горения гетерогенных смесей титан–сажа и титан–алмаз при различном содержании углерода в исходной смеси при давлении сжатия 8 МПа. Установлено, что в смеси титан–сажа независимо от содержания углерода в исходной смеси в ходе горения возникает электрический сигнал положительной полярности. Длительность электрического сигнала совпадает со временем горения образца, измеренным с помощью фотодиодов. Положительная полярность и длительность электрического сигнала обусловлены формированием градиента температуры в гетерогенной смеси, обладающей высокой электропроводностью. В результате перераспределения плотности свободных электронов в проводнике в горячей (сгоревшей) части образца формируется положительный электрический заряд, а в холодной (исходной) части образца – отрицательный.

Качественно похожая зависимость получена при горении смеси, содержащей титан и алмаз с мольным соотношением $[C(\text{алмаз})]/[Ti] \leq 2$. Полярность электрического сигнала меняется с увеличением содержания углерода в исходной смеси ($[C(\text{алмаз})]/[Ti] = 3$), причем время горения значительно больше времени электрического импульса. Это может быть обусловлено фазовым превращением алмаза в графит во фронте горения.

На рисунках 11 и 12 представлена зависимость от времени ЭДС, возникающей при горении смеси Ti(ПТМ)–3C(алмаз) под давлением 0,1 и 8 МПа. В отличие от рассмотренного выше случая горения смеси с низкой электропроводностью (высокое содержание алмаза) ЭДС возникает при достижении фронтом горения второго измерительного электрода, а длительность электрического сигнала (0,14 с) в несколько раз меньше времени горения образца (1,5 с).

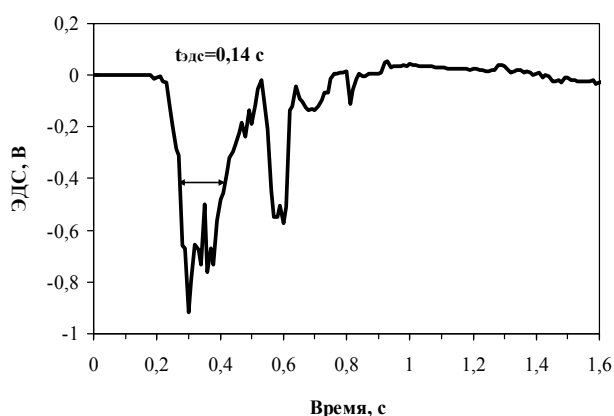


Рисунок 11 – Зависимость ЭДС от времени при горении смеси Ti–3C(алмаз) под давлением 0,1 МПа.

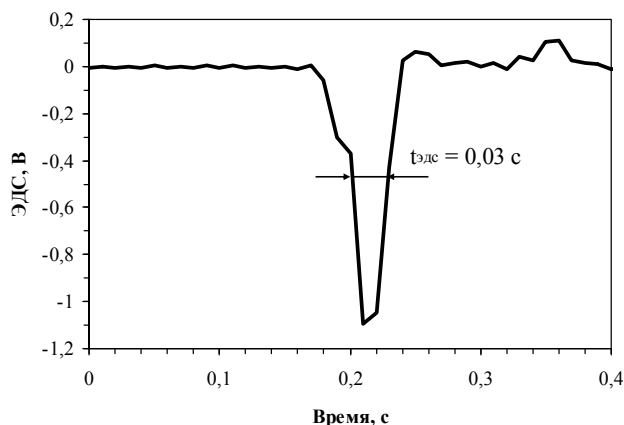


Рисунок 12 – Временная зависимость ЭДС, полученная при горении смеси Ti–3C(алмаз) под давлением 8 МПа.

По мере распространения волны несгоревшая доля образца исходного состава с высоким электрическим сопротивлением уменьшается и одновременно увеличивается сгоревшая доля образца с низким электрическим сопротивлением. При достижении фронтом горения второго электрода длина несгоревшей части образца становится соизмеримой с шириной фронта горения. Нагрев гетерогенной смеси во фронте горения приводит к превращению алмаза в графит, которое сопровождается значительным увеличением электропроводности образца. Поэтому ЭДС появляется в тот момент, когда фронт горения находится вблизи второго электрода.

Другой особенностью горения гетерогенной смеси с высоким содержанием алмаза является возникновение ЭДС отрицательной полярности с амплитудой – 1 В. Согласно литературным данным, частицы детонационного алмаза имеют на своей поверхности отрицательный заряд. В волне горения в результате фазового превращения алмаза в графит происходит резкое увеличение электропроводности реакционной смеси. В результате статический заряд,

находящийся на поверхности частиц алмаза, стекает с образца, что фиксируется в виде электрического тока. Перераспределение плотности зарядов приводит к формированию положительного заряда во фронте горения и отрицательного заряда в конечном продукте за фронтом горения.

На рисунке 13 представлены зависимости скорости горения смесей Ti(ПТМ)-xC(сажа) и Ti(ПТМ)-xC(алмаз) от содержания углерода при давлении 8 МПа. Установлено, что максимальные значения скоростей горения достигаются при горении стехиометрических составов. Отклонение от стехиометрии в сторону уменьшения или увеличения содержания углерода в исходной смеси приводит к уменьшению скорости горения. При этом первый и второй пределы горения достигаются при одинаковом содержании углерода в исходной смеси (0,4 и 3,5 моля, соответственно).

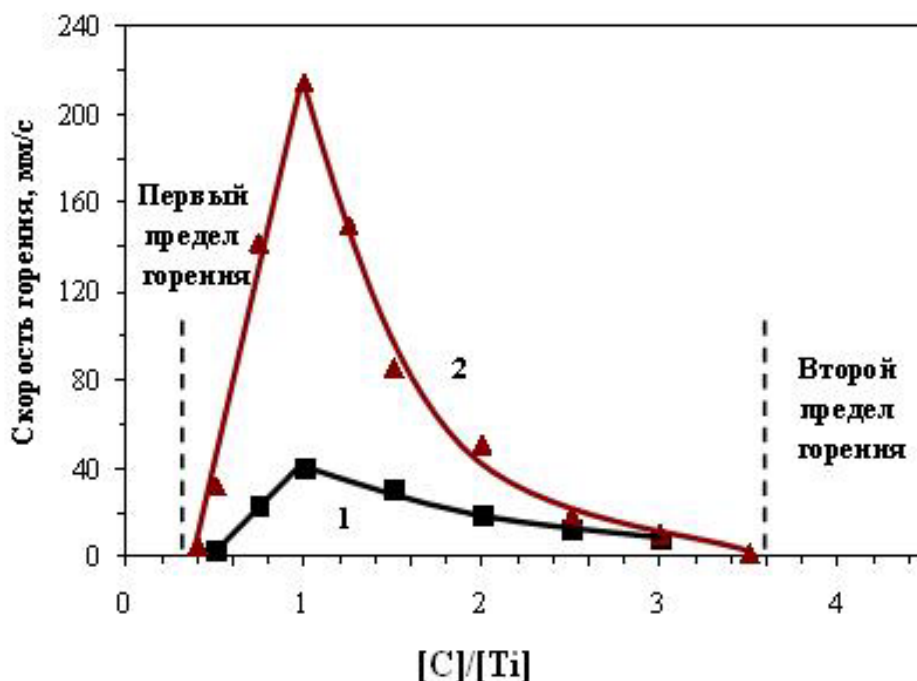


Рисунок 13 – Зависимость средней скорости горения смесей Ti-xC(алмаз) (1) и Ti-xC(сажа) (2) от мольной доли углерода.

Максимальная скорость горения смеси титана с сажей составляет 220 мм/с, а смеси титана с алмазом – 40 мм/с. Столь значительное различие в максимальных скоростях горения очевидно обусловлено более высокой реакционной способностью графита по сравнению с алмазом. При этом критические скорости горения практически совпадают. Это связано с тем, что по мере приближения к пределам горения увеличивается время нагрева частиц алмаза в волне горения. В этих условиях происходит фазовое превращение алмаза в графит, в результате которого увеличивается реакционная способность углерода, и, соответственно, скорость горения.

В **главе 5** рассмотрены закономерности горения смеси Zn-S в условиях квазистатического сжатия.

Оказалось, что после горения образцы представляют собой полые цилиндры. Конечный диаметр образцов всегда увеличивался, причем прирост диаметра и толщина стенок зависели от величины приложенного давления. Так, при давлении 16 МПа диаметр сгоревших образцов увеличивался на 1 мм, а толщина стенок составляла 1 мм.

С увеличением давления толщина стенок увеличилась до 3мм. Формирование сгоревших образцов в виде полых цилиндров обусловлено тем, что в ходе экзотермического взаимодей-

ствия происходит испарение исходных реагентов (в основном серы) и плавление конечного продукта. Образовавшаяся в волне горения жидкая фаза стекала в донную часть образца вдоль поверхности пористой среды, образуя полый цилиндр, наполненный парами серы. Под давлением газовой фазы увеличивался диаметр образца. Необходимый для расширения образца свободный объем образовывался в результате плавления поверхностного слоя оксида кремния, находящегося в контакте с горячими продуктами горения. Толщина стенки полого цилиндра зависит от интенсивности охлаждения: чем выше давление в пресс-форме, тем больше плотность пористой среды, окружающей образец, и ее теплопроводность. Поэтому, с ростом давления увеличивается интенсивность отвода тепла из образца и, соответственно, растет толщина стенки цилиндра, образованного конечным продуктом. Результаты рентгенофазового анализа показали, что состав конечного продукта зависит от величины давления сжатия. Синтезированный при давлении сжатия 16–24 МПа конечный продукт содержит три фазы: гексагональный сульфид цинка, свободный цинк и оксид кремния, а при давлении 40 МПа – только две: гексагональный сульфид цинка и оксид кремния. Присутствие оксида кремния обусловлено плавлением пористой среды и ее растворением в продуктах горения. Содержание свободного цинка в конечном продукте, полученном при низком давлении, указывает на неполное превращение исходных реагентов, что обусловлено испарением и фильтрацией паров серы из образца. С увеличением давления возрастает эффект бронирования поверхности образца слоем расплавленного оксида кремния. Это уменьшает потери паров серы и увеличивает глубину превращения.

Среднюю скорость горения гетерогенной смеси Zn–S рассчитывали по времени горения образцов, измеренному по сигналам светового излучения. На рисунке 14 представлена зависимость скорости горения от давления. Видно, что при увеличении давления до 40 МПа скорость горения возрастает от 50 см/с до максимального значения 100 см/с. Рост скорости горения с ростом давления обусловлен увеличением температуры горения вследствие увеличения глубины превращения. Высокие скорости горения обусловлены плавлением исходных реагентов и конечных продуктов, что в значительной степени снижает диффузионные затруднения для взаимодействия цинка с серой.

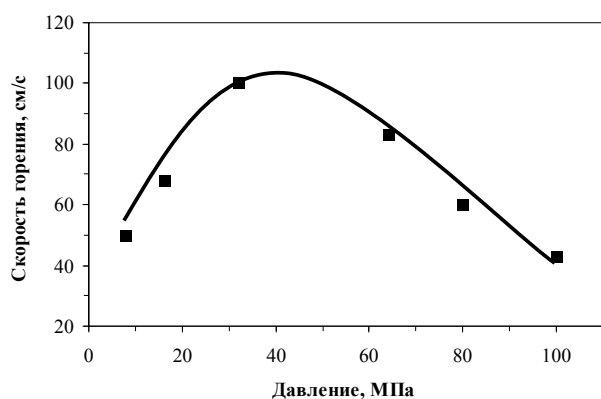


Рисунок 14 – Зависимость средней скорости горения смеси Zn–S от давления сжатия.

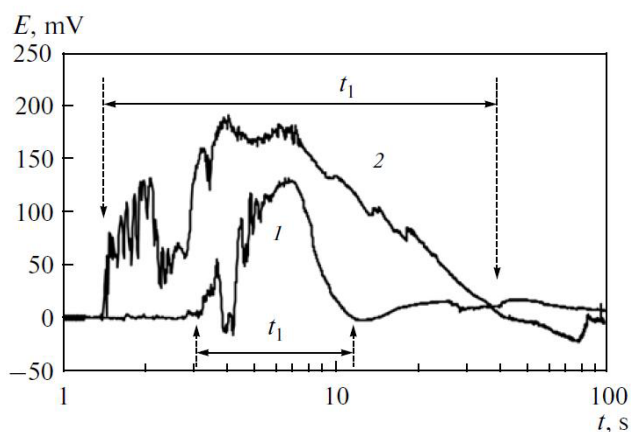


Рисунок 15 – Зависимости ЭДС от времени, полученные при горении смеси Zn–S под давлением квазистатического сжатия 8 (1) и 80 (2) МПа.

Дальнейшее увеличение давления до 100 МПа приводит к снижению скорости горения в 2,5 раза. По-видимому, это происходит в результате нарастания теплопотерь из образца в дисперсную среду из-за увеличения ее теплопроводности.

На рисунке 15 представлены временные характерные зависимости амплитуды электрических сигналов, полученных в ходе экзотермического взаимодействия в непроводящей смеси

Zn-S в условиях квазистатического сжатия. Результаты экспериментов показывают, что электрический сигнал (максимальное значение 150–200 мВ) всегда имеет положительную полярность, и возникает при достижении фронтом горения второго измерительного электрода (как и в случае горения непроводящей смеси Ti-3C(алмаз)). Это обусловлено тем, что повышение температуры в несгоревшем слое образца приводит к увеличению электропроводности реакционной смеси. Статический заряд, находящийся на поверхности диэлектрических частиц (серы), получает возможность для стекания с образца, что фиксируется в виде электрического тока. Статический заряд, возможно, образуется на частицах серы в процессе приготовления гетерогенной смеси при перемешивании в шаровом барабане. Необходимо отметить, что давление квазистатического сжатия оказывает влияние на амплитуду и на длительность электрического сигнала. С увеличением давления сжатия от 8 до 80 МПа длительность сигнала возрастает от 10 до 70 с.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики исследования закономерностей горения гетерогенных конденсированных систем в условиях квазистатического сжатия, основанные на регистрации ЭДС горения и интенсивности светового потока из зоны реакции.
2. Изучены особенности электрических сигналов, возникающих при горении смеси титан-сажа. Показано, что возникновение ЭДС обусловлено формированием в горящем образце градиента температуры. Установлено, что электрический сигнал, имеющий П-образную форму, отражает основные стадии процесса: зажигание, распространение волны горения и остывание. Выявлены характерные точки, позволяющие определить время распространения фронта горения между измерительными электродами.
3. Изучены особенности электрических сигналов, возникающих при горении смеси титан-алмаз. Установлено, что возникновение ЭДС при горении такой смеси зависит от мольного содержания алмаза. При горении смеси с мольным содержанием алмаза $[C(\text{алмаз})]/[Ti] \leq 2$ возникает сигнал положительной полярности с амплитудой 35–40 мВ, а при содержании $[C(\text{алмаз})]/[Ti] = 3$ – сигнал отрицательной полярности с амплитудой ≈ -1 В. Показано, что качественное изменение электрических сигналов связано с фазовым превращением в волне горения алмаза в графит. Колебания при низком давлении сжатия указывают на гетерогенный характер горения. Увеличение давления сжатия приводит к более равномерному прогреву смеси во фронте горения и устраняет электрические колебания.
4. Установлено, что при горении в условиях квазистатического сжатия достигаются аномально высокие скорости горения системы Ti-C. В случае использования титана марки ПТК скорость горения составляет 75 мм/с, а с титаном марки ПТМ – 220 мм/с. Увеличение скорости горения обусловлено увеличением теплопроводности гетерогенной смеси. Далее, с увеличением давления сжатия, происходит уменьшение скорости горения, связанное с уменьшением глубины превращения и температуры горения.
5. Изучено влияние состава на закономерности горения гетерогенной смеси титан-сажа. Установлено, что при горении в условиях квазистатического сжатия отношение максимальной скорости горения смеси Ti-C к критической равно $\approx 1,7$. Полученное значение практически совпадает с известным в теории горения отношением $U_{ad}/U_{kr} = \sqrt{e} \approx 1,6$, характерным для квазигомогенного режима горения.
6. Изучено влияние давления на закономерности горения смесей Ti-xC(сажа) и Ti-xC(алмаз) в условиях квазистатического сжатия. Показано, что при давлении 8 МПа из-за низкой реакционной способности алмаза максимальная скорость горения смеси Ti-C(алмаз), составляющая 40 мм/с, значительно ниже максимальной скорости горения смеси Ti-C(сажа), составляющей 220 мм/с. В критических условиях скорости горения смесей Ti-3C(сажа) и Ti-3C(алмаз) практически совпадают. Показано, что увеличение времени горения приводит к осуществлению фазового превращения алмаза в аморфный графит-сажу.

7. Получены экспериментальные зависимости скорости горения от давления сжатия для системы Zn–S. Установлено, что максимальная скорость горения смеси Zn–S достигается при давлении 32 МПа и составляет 1 м/с. Изучено влияние давления сжатия на характеристики электрического сигнала. Показано, что давление оказывает влияние на амплитуду и длительность электрического сигнала.
8. Показано, что квазистатическое сжатие гетерогенной смеси является эффективным методом управления процессом горения.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в реферируемых журналах

1. V. A. Shcherbakov and V. Yu. Barinov. SHS under Pressure: I. Thermal Electromotive Force Arising During Combustion of Ti+C Mixtures / International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2011. – Vol. 20. – No. 1. – Pp. 33–35.
2. V. A. Shcherbakov and V. Yu. Barinov. SHS under Pressure: II. Effect of Applied Pressure on Burning Velocity in Ti+C Mixtures / International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2011. – Vol. 20. – No. 1. – Pp. 36–39.
3. V. Yu. Barinov, A. V. Poletaev, and V. A. Shcherbakov. SHS Reaction in Zn–S Powder Blends under Quasi-Isostatic Pressure / International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2013. – Vol. 22. – No. 1. – Pp. 27–31.

Статьи в сборниках научных конференций

1. Баринов В.Ю., Сосикова О.Н., Щербаков В.А. «Анализ химических систем, способных к экзотермическому взаимодействию с увеличением объема конденсированных продуктов реакции». В кн. «Шестая всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых». Черноголовка, 2008, с.123–125.
2. Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Изучение закономерностей горения гетерогенной смеси Ti+C в условиях всестороннего сжатия. Седьмая всероссийская школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых, ИСМАН, Черноголовка, 2009, с.37-39.
3. Баринов В.Ю. аспирант, Щербаков В.А. «Особенности возникновения термоЭДС при горении гетерогенной смеси Ti+C». В кн.: VIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. Институт структурной макрокинетике и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, 24 – 26 ноября 2010 г., с.69-71.
4. Баринов В.Ю. аспирант, Щербаков В.А. «Закономерности горения гетерогенной смеси Ti+C в условиях одностороннего сжатия». В кн.: VIII Всероссийская с международным участием Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. Институт структурной макрокинетике и проблем материаловедения РАН, Черноголовка, 24 – 26 ноября 2010 г., с.72-74.
5. Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Горение систем Ti–xC_(алмаз), Zn-S, FeS₂ – Zr в условиях квазиизостатического сжатия. IX Всероссийская Школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. 23 – 25 ноября, 2011, Черноголовка, Россия. С. 77-80.
6. Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Влияние морфологии углерода на закономерности горения системы Ti-C. Десятая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых. 21–23 ноября 2012. Черноголовка, Россия. С. 93-96.
7. Баринов В.Ю., Щербаков В.А. Особенности горения гетерогенных смесей титан-сажа и титан-алмаз в условиях квазистатического сжатия. Сборник материалов VIII международной научно-технической конференции «Современные методы и технологии создания и обработки материалов». 18 – 20 сентября 2013 г. Минск, Республика Беларусь. Т.1. С. 13–21.

Тезисы докладов

1. В.Ю. Баринов, А.В. Полетаев, В.А. Щербаков. «Исследование горения и возможности детонационного синтеза экзотермической смеси Zn-S в процессе изостатического сжатия». Материалы Всероссийской конференции, приуроченной к 90-летию со дня рождения академика И.Ф. Образцова. Москва, ИПРИМ РАН, 2010, с.57.
2. В.А. Щербаков, В.Ю. Баринов. «Изучение структуры волны горения гетерогенной смеси Ti+C в условиях квазиизостатического сжатия». Материалы Всероссийской конференции, приуроченной к 90-летию со дня рождения академика И.Ф. Образцова. Москва, ИПРИМ РАН, 2010, с.114.
3. В.А. Щербаков, В.Ю. Баринов. «Скорость горения гетерогенной смеси Ti+C в условиях квазиизостатического сжатия». Материалы Всероссийской конференции, приуроченной к 90-летию со дня рождения академика И.Ф. Образцова. Москва, ИПРИМ РАН, 2010, с.115.
4. Баринов В.Ю. Горение гетерогенных систем Ti-C, Zn-S, FeS₂-Zr в условиях квазиизостатического сжатия. VII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов. Физико-химия и технология неорганических материалов. 15-18 ноября, 2011. Москва. С. 343-345.
5. Баринов В.Ю., Щербаков В.А. О возникновении ЭДС при горении гетерогенных смесей титан+сажа и титан+алмаз. Сборник тезисов докладов на II Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики». 19–24 мая 2013. С.7.
6. V. Yu. Barinov, and V. A. Shcherbakov. Combustion of Ti-C powder blends under quasi-static pressure. Book of abstracts. XII international symposium on self-propagating high-temperature synthesis. 21 – 24 October 2013. Pp. 40–41. South Padre Island, Texas, USA.