

КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНА И САЖИ ПРИ ЭТВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

А.В. Щербаков*, В.А. Щербаков, С.А. Бостанджиян, Н.В. Сачкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

* ismandrew@ism.ac.ru

В работе представлены результаты экспериментального исследования закономерностей ЭТВ и кинетики высокотемпературного взаимодействия в порошковой смеси титана марки ПТМ и сажи марки П-804Т в условиях квазиизостатического сжатия. Методика включает нагрев образца, помещенного в диэлектрическую среду, прямым пропусканием электрического тока, а также измерение электрического тока, протекающего через образец, и температуры ЭТВ на оси образца.

На рисунке 1 представлены термограммы ЭТВ и зависимости скорости изменения электрического тока от времени.

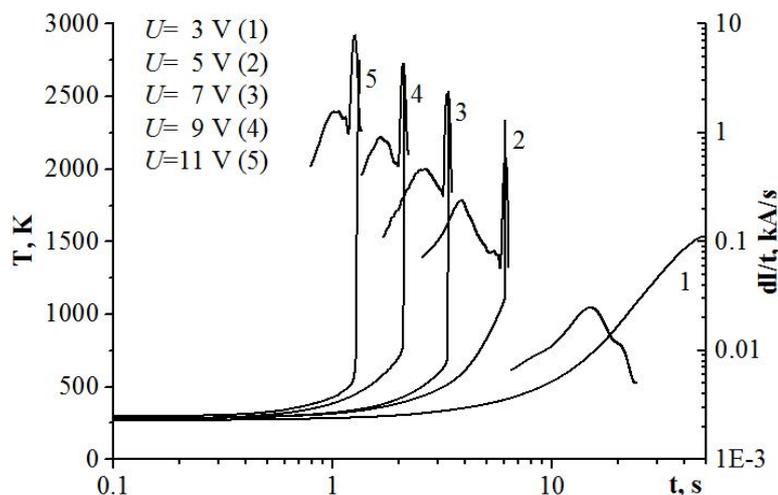


Рис. 1. Термограммы ЭТВ и зависимости скорости изменения электрического тока образца, полученные в ходе ЭТВ смеси титана и сажи при давлении сжатия 48 МПа и электрических напряжениях: 1) 3 В; 2) 5 В; 3) 7 В; 4) 9 В; 5) 11 В.

Кривая 1 соответствует нагреву образца в подкритическом режиме, в котором отсутствует стадия теплового взрыва, а кривые 2–5 – ЭТВ. Видно, что зависимость скорости изменения

электрического тока от времени, полученная в подкритических условиях, имеет один максимум, а полученная в надкритических условиях – два максимума.

Точка минимума на кривой разграничивает стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва. Значение времени в точке минимума соответствует времени воспламенения смеси титана и сажи, по которому на термограмме ЭТВ можно определить температуру воспламенения.

На рисунке 2 представлены температурные зависимости скорости нагрева образца в ходе ЭТВ. Показано, что плавление титана (температура отмечена пунктиром) не приводит к увеличению мощности химического тепловыделения. Максимальные скорости тепловыделения при разных скоростях электрического нагрева практически одинаковые.

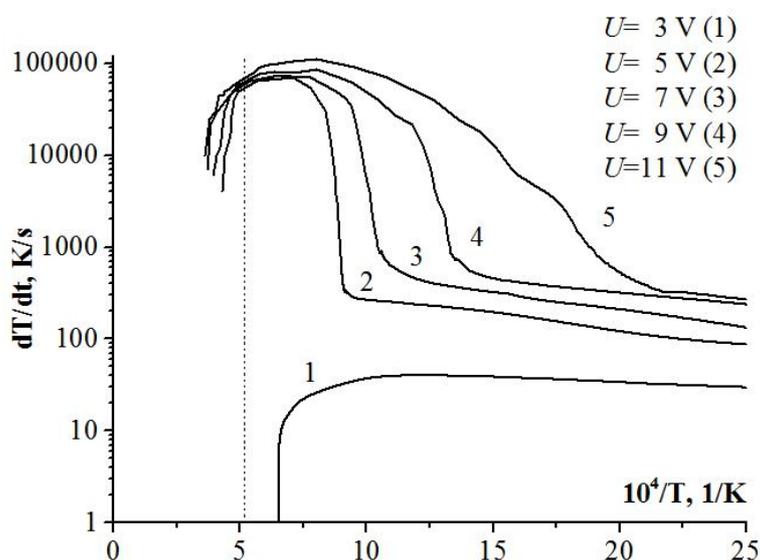


Рис. 2. Зависимости скорости нагрева образца от обратной температуры, полученные в ходе ЭТВ смеси титана с сажей при давлении сжатия 48 МПа и электрических напряжениях: 1) 3 В; 2) 5 В; 3) 7 В; 4) 9 В; 5) 11 В.

На основе полученных аррениусовских зависимостей рассчитаны эффективные значения энергии активации воспламенения смеси титана и сажи при давлении квазиизостатического сжатия 48 МПа. Установлено, что при напряжениях 5 В, 7 В, 9 В и 11 В энергии активации составили 510 кДж/моль, 305 кДж/моль, 199 кДж/моль и 56 кДж/моль, соответственно. Уменьшение электрического напряжения приводит к увеличению энергии активации, что связано с выгоранием исходных реагентов на стадии предвзрывного разогрева.

Для объяснения кинетических особенностей высокотемпературного взаимодействия титана и сажи рассмотрим формирование микроstructures промежуточных продуктов, полученных при нагреве образца в подкритических условиях. На рисунке 3 представлены микроstructures скола (а) и поверхности (б) частицы титана, полученные при нагреве в течение 5 с. Видно, что на границе между титаном и сажей образуется слой продукта толщиной 200 нм, состоящий из зерен $TiC_{0.5}$ размером около 10 нм (а).

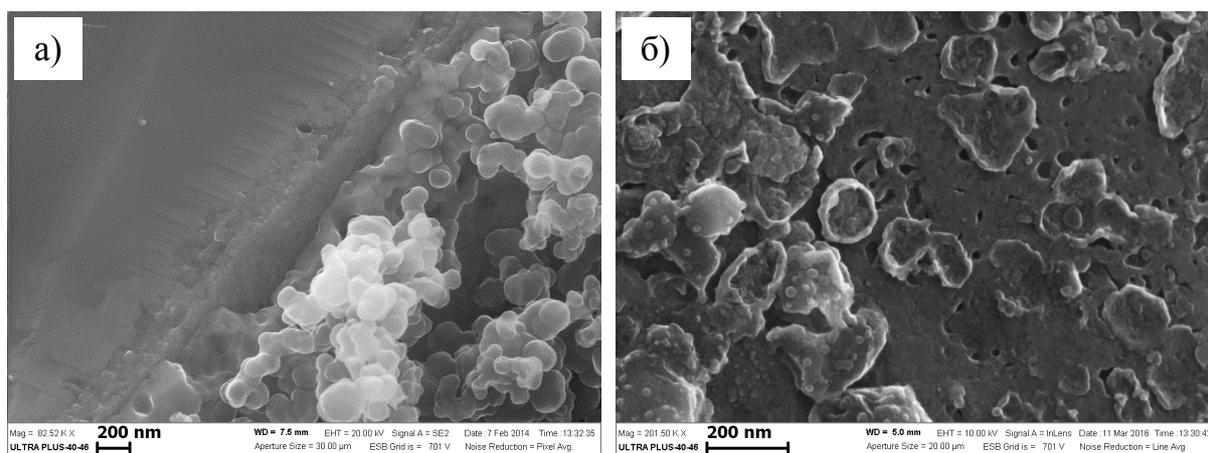


Рис. 3. Микроstructures скола и поверхности частицы промежуточного продукта, полученные в подкритическом режиме нагрева смеси титана и сажи в течение 5 (а) и 25 (б) с при давлении 48 МПа и электрическом напряжении 3 В.

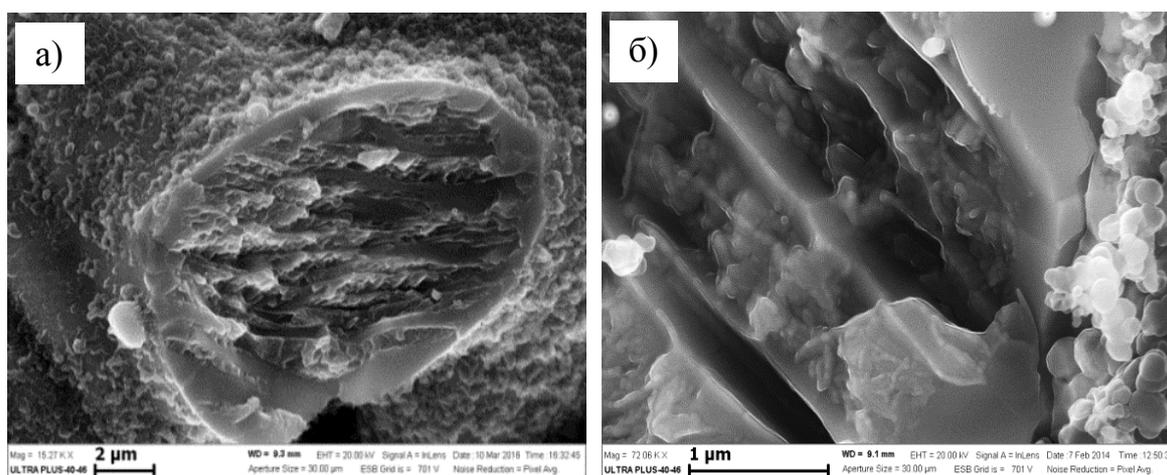


Рис. 4. Микроstructure скола частицы, полученная в подкритическом режиме нагрева смеси титана и сажи в течение 25 с при давлении 48 МПа и электрическом напряжении 3 В.

На рисунке 4 представлены микроstructures скола частицы, полученной в подкритическом режиме нагрева в течение 25 с. Видно, что с увеличением времени нагрева слой промежуточного продукта, состоящего из зерен $TiC_{0,5}$, возрастает до ≈ 1 мкм (рис. 4а). Отметим, что в этом случае, в поверхностном слое сформировались микропоры (рис. 3б), а в объеме частицы промежуточного продукта – микротрещины (рис. 4б).

На рисунке 5 представлены микроstructures промежуточных продуктов, полученных при нагреве смеси титана и сажи в подкритических условиях в течение 50 с (а), и продукта ЭТВ (б), полученного при $U=9$ В. Видно, что при более продолжительном нагреве (50 с) температура образца возрастает до температуры, приближающейся к температуре плавления титана. В этих условиях плавится внутренняя часть частиц промежуточного продукта. При этом одна часть расплава растекается по внешней поверхности оболочки, а другая находится внутри оболочки, которая препятствует растеканию жидкой фазы (рис. 5а). По данным рентгенофазового анализа промежуточный продукт содержит нестехиометрический карбид титана ($TiC_{0,7}$) и остатки углерода в форме графита. Оболочка состоит из частиц нестехиометрического карбида титана диаметром 10–15 мкм (рис. 5б).

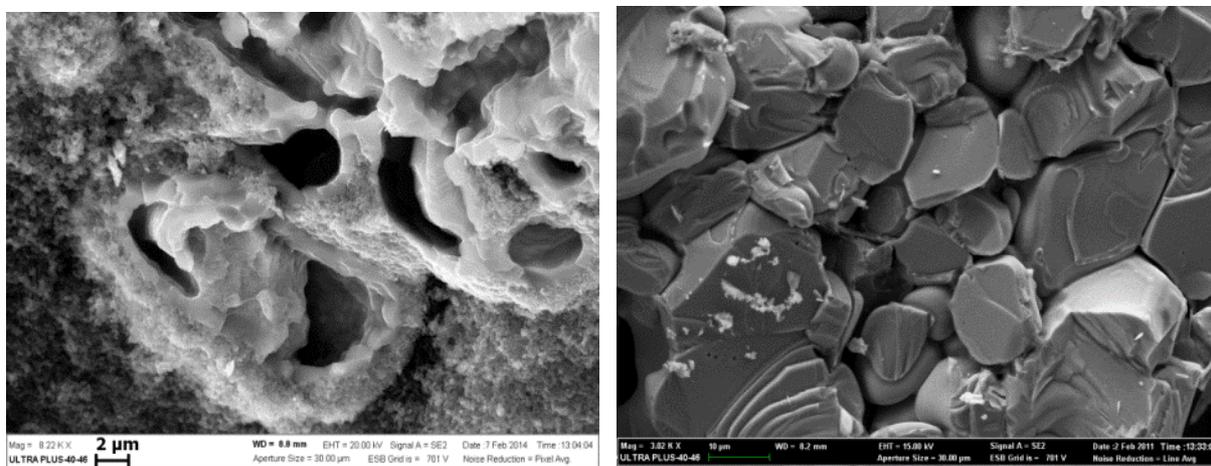


Рис. 5. Микроstructure промежуточных продуктов, полученных при нагреве смеси титана и сажи в подкритических условиях в течение 50 с (а) и продукта ЭТВ (б), полученного при $U=9$ В.

При высокой температуре ЭТВ происходит интенсивное спекание частиц промежуточного продукта экзотермического синтеза, в ходе которого формируются зерна карбида титана, значительно превышающие размер частиц промежуточных продуктов (рис. 5б). Отметим, что частицы стехиометрического карбида титана не имеют дефектов в виде микропор и трещин.

Выводы

1. Методом ЭТВ под давлением изучена кинетика высокотемпературного взаимодействия в порошковой смеси титана и сажи. Показано, что плавление титана не приводит к увеличению мощности химического тепловыделения. Установлено, что скорость электрического нагрева не оказывает влияние на мощность химического источника тепловыделения.

2. Изучено формирование микроструктуры промежуточных продуктов, полученных в подкритических условиях нагрева. Показано, что при твердофазном взаимодействии образуются более плотные промежуточные фазы по сравнению с титаном. Это приводит к появлению растягивающих напряжений и возникновению микропор и микротрещин.

3. Высокие скорости роста температуры при ЭТВ порошковой смеси титана и сажи обусловлены формированием открытой поверхности, которая создает условия для высокоскоростной поверхностной диффузии атомов углерода.