

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ СТРУКТУРНОЙ МАКРОКИНЕТИКИ И ПРОБЛЕМ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ им. А.Г. МЕРЖАНОВА
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Щербаков Андрей Владимирович

Макрокинетика электротеплового взрыва в системах
Ti–C и Ta–C в условиях квазиизостатического сжатия

1.3.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н. Телера В.Т.

Черноголовка 2021

Содержание

Список основных обозначений.....	4
Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1. Тепловой взрыв	12
1.1.1. Классическая теория теплового взрыва.....	14
1.1.2. Неклассическая теория теплового взрыва.....	21
1.1.3. Применение теплового взрыва	29
1.2. Макрокинетика экзотермических реакций в гетерогенных конденсированных системах.....	30
1.2.1. Электротепловой взрыв.....	40
1.2.2. Взаимодействие в системе титан–углерод.....	44
1.2.3. Взаимодействие в системе тантал–углерод	52
1.3. Экзотермический синтез тугоплавких материалов	56
1.3.1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез	57
1.3.2. Синтез карбида титана	62
1.3.3. Синтез карбида тантала.....	63
Выводы к главе 1	65
Глава 2. Теоретическое исследование режимов электротеплового взрыва	67
2.1. Математическая модель электротеплового взрыва реакционной системы ..	68
2.2. Критические условия	73
2.3. Тепловые режимы	75
Выводы к главе 2.....	83
Глава 3. Экспериментальная методика электротеплового взрыва в условиях квазиизостатического сжатия	85
3.1. Электротепловой взрыв реакционного образца в электропроводной порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия.....	87
3.2. Электротепловой взрыв реакционного образца в диэлектрической порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия.....	89
3.3. Измеряемые параметры и исходные материалы.....	90

3.4. Методы исследования материалов	96
Выводы к главе 3	97
Глава 4. Электротепловой взрыв в системе титан–углерод	98
4.1. Режимы электротеплового взрыва смеси титан-сажа в электропроводной среде в условиях квазиизостатического сжатия	98
4.2. Макрокинетика электротеплового взрыва смеси титан-сажа в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия	105
4.3. Макрокинетика электротеплового взрыва смеси титан-графит в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия	119
Выводы к главе 4	124
Глава 5. Электротепловой взрыв в системе тантал–углерод.....	126
5.1. Макрокинетика электротеплового взрыва смеси тантал-сажа в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия	126
Выводы к главе 5	133
Общие выводы по работе	135
Список литературы	138
Приложение А	163

Ноу-Хау № НХ 2-2021 от 05.07.2021

Список основных обозначений

r	– радиальная координата
t	– время
T	– температура
T_0	– начальная температура
T^*	– масштабная температура
λ	– коэффициент теплопроводности
a	– коэффициент температуропроводности
ρ	– плотность
c	– теплоемкость
Q	– тепловой эффект реакции
k_0	– предэкспоненциальный множитель
E	– энергия активации
η	– глубина превращения
R	– универсальная газовая постоянная
α	– коэффициент теплоотдачи
U	– электрическое напряжение
$R_{эл}$	– электрическое сопротивление
φ	– удельное электрическое сопротивление
S	– площадь
V	– объем
q	– объемная мощность джоулева нагрева
θ	– безразмерная температура
θ_0	– безразмерная начальная температура
ξ	– безразмерная координата
τ	– безразмерное время
δ	– параметр Франк-Каменецкого
b	– отношение коэффициентов теплопроводности
ψ	– отношение тепловых инерционностей

Введение

Актуальность и обоснование темы исследований

Карбиды переходных металлов IV–V групп, обладающие рекордно высокими температурами плавления и высокими прочностными характеристиками, отвечают требованиям современных технологий и могут использоваться в аэрокосмической, ядерной, металлообрабатывающей технике, турбиностроении и в других высокотемпературных приложениях. Для получения тугоплавких материалов на основе карбидов используют методы порошковой металлургии: спекание, горячее прессование и электроспекание химически инертных компонентов, недостатками которых являются длительность процесса и большие энергетические затраты.

Актуальной задачей является разработка новых эффективных методов получения тугоплавких неорганических материалов. Перспективным методом получения таких материалов является электротепловой взрыв (ЭТВ) под давлением, в котором в одну стадию осуществляют экзотермический синтез и консолидацию целевого продукта. Первые работы по ЭТВ были посвящены исследованиям СВС-процессов (самораспространяющийся высокотемпературный синтез) и задачам управления скоростью, температурой, полнотой превращения. Экспериментально изучены макрокинетические закономерности высокотемпературного взаимодействия и особенности механизмов экзотермических реакций в ряде систем (Ti–C, Ti–B, Si–C, Ta–C, Al–Ni, Ti–Fe₂O₃, Ti–Al, Ti–Al–C, Ti–Si–C), а также синтезированы тугоплавкие соединения карбидов, боридов и др. Однако, задача получения плотных тугоплавких материалов методом ЭТВ до настоящего момента не рассматривалась.

Достоинством метода ЭТВ под давлением является управление тепловым режимом для полноты превращения реагентов и степенью консолидации продукта. Эффективность метода обусловлена исключением промежуточных стадий, связанных с печным синтезом тугоплавких соединений и длительным размолом для получения высокодисперсных порошков необходимых для

спекания изделий, что приводит к высокой чистоте целевого продукта, высокой производительности и низким энергетическим затратам.

Цель и задачи работы

Целью работы являются теоретическое и экспериментальное исследования режимов и макрокинетических закономерностей электротеплового взрыва в системах титан–углерод и тантал–углерод в условиях квазиизостатического сжатия, а также синтез плотных тугоплавких керамических материалов из карбида титана (TiC) и карбида тантала (TaC).

Решались следующие задачи:

1. Разработка математической модели и теоретическое исследование режимов электротеплового взрыва в реакционной системе.
2. Разработка экспериментальной методики электротеплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах в условиях квазиизостатического сжатия, включающей измерение тепловых и электрических параметров.
3. Исследование влияния электрического напряжения и давления на параметры и режимы электротеплового взрыва реакционных смесей Ti+C и Ta+C.
4. Исследование макрокинетики тепловыделения и установление особенностей механизмов экзотермического взаимодействия в системах Ti–C и Ta–C в условиях квазиизостатического сжатия.
5. Исследование формирования фазового состава и микроструктуры продуктов электротеплового взрыва реакционных смесей Ti+C и Ta+C в условиях квазиизостатического сжатия.
6. Синтез электротепловым взрывом под давлением плотных материалов из TiC и TaC.

Научная новизна

1. Разработана математическая модель электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую среду. Определены тепловые режимы ЭТВ и условия воспламенения на оси и

поверхности образца в зависимости от соотношения удельных электрических сопротивлений образца и окружающей среды.

2. Предложены методики исследования макрокинетики электротеплового взрыва реакционного образца, помещенного в электропроводную или диэлектрическую порошковую среду, в условиях квазиизостатического сжатия с измерением тепловых и электрических параметров.
3. Установлено изменение электрического сопротивления образцов в ходе электротеплового взрыва смесей титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа. На стадии предвзрывного нагрева электрическое сопротивление уменьшается на 90 %, а на стадии теплового взрыва – незначительно.
4. Установлено снижение температуры воспламенения смеси с увеличением прикладываемого электрического напряжения. Минимальные значения температуры воспламенения смесей титан-сажа и тантал-сажа составляют 540 К и 480 К, соответственно. При этом с увеличением давления температура воспламенения смеси в электропроводной среде увеличивается, а в диэлектрической среде – уменьшается.
5. Установлено, что в условиях ЭТВ взаимодействие в смесях титан-сажа и тантал-сажа начинается при температурах существенно меньших температур плавления реагентов. На стадии предвзрывного нагрева на частицах титана формируется слой карбида титана толщиной 1 мкм, а в смеси тантал-сажа на частицах сажи формируется слой карбида тантала толщиной 10 нм, что указывает на газотранспортный массоперенос тантала.
6. Изучены макрокинетические характеристики тепловыделения при ЭТВ в системах титан–углерод и тантал–углерод. Показано, что максимальные значения скорости экзотермического нагрева в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа составляют 110, 13 и 25 кК/с, а максимальные значения объемных мощностей тепловыделения – 274, 37 и 57 кВт/см³, соответственно.

Практическая значимость

1. Разработан одностадийный способ синтеза тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC. В депозитарии «ИСМАН» зарегистрировано Ноу-Хау № НХ 2-2021 от 05.07.2021 «Одностадийный способ синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC электротепловым взрывом в условиях квазиизостатического сжатия».
2. Изготовлены лабораторные образцы высокоплотных однофазных карбидов TiC и TaC с остаточной пористостью 1 % и 3 %, соответственно.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Математическая модель электротеплового взрыва реакционной системы в электропроводной и диэлектрической средах, результаты численных расчетов температурных и концентрационных профилей в зависимости от объемной мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений исследуемого образца и окружающей среды.
2. Экспериментальные методики электротеплового взрыва реакционного образца в электропроводной и диэлектрической порошковых средах в условиях квазиизостатического сжатия, включающие регистрацию тепловых и электрических параметров.
3. Результаты экспериментального исследования параметров и режимов электротеплового взрыва смеси титана и сажи в электропроводной среде в зависимости от электрического напряжения и давления.
4. Результаты экспериментального исследования параметров электротеплового взрыва реакционного образца в диэлектрической среде и макрокинетики экзотермического взаимодействия в системах Me–C (Me=Ti, Ta) в условиях квазиизостатического сжатия в зависимости от электрического напряжения.
5. Результаты изучения механизмов формирования фазового состава и микроструктуры продуктов электротеплового взрыва в системах Me–C (Me=Ti, Ta) в условиях квазиизостатического сжатия.

6. Научные основы синтеза плотных тугоплавких керамических материалов из TiC и TaC методом электротеплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах под давлением.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Щербакова А.В. «Макрокинетика электротеплового взрыва в системах Ti–C и Ta–C в условиях квазиизостатического сжатия» соответствует паспорту научной специальности: 01.04.17 (1.3.17) – «Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества»

– формуле паспорта диссертации, т.к. в диссертации рассматриваются вопросы макрокинетики физико-химических превращений в гетерогенных конденсированных системах, особенности механизмов экзотермических реакций и материалообразующее применение процесса электротеплового взрыва под давлением, основанного на прямом электрическом нагреве реакционного образца, как метода синтеза материалов, представляющих практическую ценность.

– областям исследования паспорта специальности, в частности:

пункт 1 (п. 1) «...механизмы химического превращения, ...экспериментальные методы исследования химической структуры...»;

пункт 4 (п. 4) «...энергетика химических реакций...»;

пункт 7 (п. 7) «...макрокинетика процессов горения и взрывчатого превращения»;

пункт 8 (п. 8) «...процессы горения и взрывчатого превращения в устройствах и аппаратах для получения веществ и продуктов; управление процессами горения и взрывчатого превращения».

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях: Всероссийской конференции «Механика композиционных материалов и конструкций, сложных и гетерогенных сред», приуроченной к 90-летию со дня рождения ак. И.Ф. Образцова, 2010 г., Москва; VIII, IX Всероссийских с международным участием школах-семинарах по структурной макрокинетики для

молодых ученых, 2010, 2011 г., Черноголовка; XI Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности», 2011 г., Санкт-Петербург; VIII Всероссийской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 2011 г., Москва; VI Ежегодной научной конференции отдела горения и взрыва, 2013 г., Москва; II, III Всероссийских молодежных конференциях «Успехи химической физики», 2013, 2016 г., Черноголовка; Третьей конференции по фильтрационному горению, 2013 г., Черноголовка; VIII, IX Международных научно-технических конференциях «Современные методы и технологии создания и обработки материалов», 2013, 2014 г., Минск; XII Международном симпозиуме по СВС, 2013 г., США, Техас; Ежегодной научной конференции ИСМАН, 2014-2017 г., Черноголовка; 5-ом Международном научном семинаре «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей», 2016 г., Москва; 59-ой научной конференции МФТИ с международным участием, 2016 г., Москва; III Международной конференции «Неизотермические явления и процессы: от теории теплового взрыва к структурной макрокинетике», к 85-летию ак. А.Г. Мержанова, 2016 г., Черноголовка; Международной конференции «СВС-50», приуроченной к 50-летию юбилею научного открытия «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций...», 2017, Черноголовка; XV Всероссийской с международным участием Школе-семинаре по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова, 2017, Черноголовка.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 35 печатных работ, в том числе 9 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 26 тезисов в сборниках трудов на перечисленных выше конференциях, зарегистрировано 1 Ноу-Хау.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных экспериментальных результатов диссертационной работы подтверждается воспроизводимостью, качественным соответствием с теорией теплового взрыва, моделью «твердого пламени» и известными литературными данными, а также использованием современного научного оборудования и взаимодополняющих аттестованных методик: рентгеновский дифрактометр ДРОН-3, автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus, микротвердомер ПМТ-3.

Личный вклад автора

Автор провел анализ литературных данных, участвовал в постановке задачи по математическому моделированию ЭТВ. При непосредственном участии автора получены экспериментальные зависимости параметров ЭТВ (времени предвзрывного нагрева, температуры воспламенения, максимальной температуры нагрева, электрических тока и сопротивления) порошковых смесей титана с сажей, титана с графитом и тантала с сажей от электрического напряжения и давления; определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в системах Ti–C, Ta–C в условиях квазиизостатического сжатия; установлены особенности механизмов экзотермического синтеза, формирования фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ, синтезированы плотные тугоплавкие керамические материалы из стехиометрических карбида титана и карбида тантала. Автор работы принимал непосредственное участие в обработке, анализе полученных результатов и представлении их в научных изданиях.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, общих выводов, списка использованных источников и приложения. Диссертация изложена на 163 страницах печатного текста, включает 78 рисунков, 3 таблицы и 87 формул. Список использованной литературы содержит 227 источников.

Глава 1. Литературный обзор

Горение и взрыв – это фундаментальная и эффективно развивающаяся область науки, которая включает в себя прикладные аспекты и находит применение в различных областях техники [1]. В химической физике горение и взрыв рассматриваются как быстропротекающие химические процессы, осложненные неизотермичностью и неизобаричностью и вызванные ими процессы переноса. Это процессы в энергоемких химических системах, при протекании которых существенную роль играют тепло- и газовыделение, перенос энергии (тепла) и вещества, фазовые и структурные превращения [2]. К горению и взрыву проявляют интерес теплофизика, энергетика, термодинамика, газо- и гидродинамика, физика высоких давлений, химическая кинетика и другие научные дисциплины. Несмотря на это, горение и взрыв представляют собой самостоятельную область знания и имеют собственный научный аппарат, как экспериментальный, так и теоретический [3]. Он основан на рассмотрении прямых и обратных нелинейных связей между скоростями химических, фазовых и структурных превращений, с одной стороны, и скоростями процессов переноса энергии и вещества с другой. Такой подход позволил понять природу ряда специфических явлений, свойственных процессам горения и взрыва: критические и индукционные явления (самовоспламенение, зажигание, инициирование взрыва); самопроизвольное распространение химической реакции (распространение пламени, детонация); погасание; множественность стационарных состояний и режимов распространения; временную нестабильность и пространственную неоднородность с упорядоченной картиной протекания реакции для одинаковых исходных систем, условий и т.д. [4].

1.1. Тепловой взрыв

Понятие «взрыв» в теории теплового взрыва имеет кинетическую, а не газодинамическую природу. Следствием взрывного режима является очень быстрое превращение исходного вещества в конечные продукты. Для явления

теплого взрыва характерно выделение тепла, скорость которого экспоненциально возрастает с температурой, а потеря тепла зависит от разности температур в теле и окружающей среде. В теории, как правило, рассматривают источники тепловыделения, связанные с химическими превращениями, и именно в химии явление теплового взрыва имеет широкое распространение. Известно, что условия, необходимые для реализации теплового взрыва, могут возникать при протекании чисто физических процессов, таких как: течение вязких жидкостей (гидродинамический тепловой взрыв [5]), протекание тока в диэлектрике (тепловой пробой), индукционный нагрев некоторых тел, распад переохлажденной жидкости, протекание ядерных реакций и т.д. Исследования теплового взрыва имеют большое значение не только для развития физики горения и взрыва, одним из разделов которой является, но и таких фундаментальных областей знания, как теория теплопередачи и химическая кинетика.

Теория теплового взрыва развивалась в двух основных направлениях: теплофизическом и кинетическом. Первое направление включило работы, в которых рассматривались различные сложные формы теплопереноса, как в реакционном объеме, так и между реакционным объемом и окружающей средой (теплопроводность, свободная и вынужденная конвекция, лучистый теплообмен, динамические режимы и др.). В работах второго направления учитывались различные кинетические законы химических реакций (реакции 1-го и 2-го порядков, автокатализ, последовательные и параллельные реакции, цепные процессы, реакции с автоторможением [6]).

Постановка задачи о тепловом взрыве в классической теории заключается в определении основных характеристик явления: критического условия и периода индукции. При этом задана область (сосуд), внутри которой находится реагирующее вещество; известен кинетический закон тепловыделения; известен механизм теплопередачи внутри области; заданы начальные и граничные условия. Для конкретного выражения закономерностей тепловыделения и теплоотвода

классическая теория исходит из простейшей модели явления, присущей газовым системам:

- 1) Реакция, протекающая в рассматриваемой области, является одностадийной и необратимой;
- 2) Теплопередача в зоне реакции осуществляется путем теплопроводности, а движение реагирующего вещества и связанный с ним конвективный механизм передачи тепла отсутствуют;
- 3) Протекание реакции не сопровождается какими-либо фазовыми превращениями, т.е. исходное вещество и продукты реакции находятся в одном фазовом состоянии;
- 4) Теплообмен на границе происходит по закону Ньютона, а граница рассматриваемой области непроницаема для вещества;
- 5) Величины, характеризующие физические свойства вещества (плотность, теплоемкость, теплопроводность), химическую реакцию (тепловой эффект, предэкспоненциальный множитель, энергия активации) и условия протекания процесса (форма и размеры области, температура окружающей среды, коэффициент теплоотдачи, давление) в ходе процесса не изменяются.

1.1.1. Классическая теория теплового взрыва

Элементарная теория

Впервые критические условия теплового взрыва (воспламенения) для газовых смесей, способных к экзотермическому взаимодействию, были рассчитаны Н.Н. Семеновым по аналогии с явлением теплового пробоя диэлектриков. Эта работа легла в основу количественной теории теплового взрыва и, в дальнейшем, всей современной теории горения. При повышении температуры скачком менялся режим реакции, переходя от стационарного к взрывному. Семенов учел аррениусовский закон для выделения тепла:

$$q_1 = Q\rho k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.1)$$

и ньютоновский закон теплоотдачи:

$$q_2 = \frac{\alpha S}{V} (T - T_0) \quad (1.2)$$

В модели теплового взрыва были сделаны следующие допущения:

- 1) протекает единственная реакция, скорость которой зависит только от температуры (реакция нулевого порядка);
- 2) температура всех точек реагирующей среды одинакова;
- 3) параметры окружающей среды, размеры и форма реагирующей среды, а также условия теплообмена остаются постоянными.

На рис.1.1 представлены диаграммы Семенова, которые представляют собой зависимости количеств тепловыделения реакции q_1 (кривые линии 1-3) и тепла q_2 , отводимого из реакционного пространства стенками сосуда (прямые линии 1-3), от температуры.

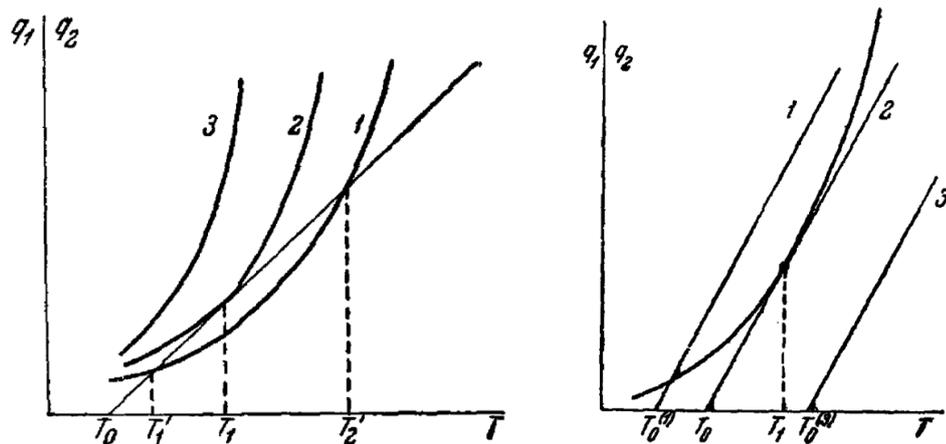


Рис. 1.1. Диаграммы Семенова в статических условиях.

При температуре стенок T_0 кривые теплоприхода и теплоотвода касаются в точке T_1 и выполняются условия $q_1(T_1) = q_2(T_1)$ (1.3), $\frac{dq_1(T_1)}{dT} = \frac{dq_2(T_1)}{dT}$ (1.4):

$$Q\rho V k_0 e^{-\frac{E}{RT_1}} = \alpha(T_1 - T_0)S \quad (1.3)$$

$$Q\rho V k_0 \frac{E}{RT_1^2} e^{-\frac{E}{RT_1}} = \alpha S \quad (1.4)$$

Состояние газа при температуре T_1 является неустойчивым. Если температура немного повысится, тогда реакция будет идти с самоускорением и произойдет воспламенение или тепловой взрыв. Температура T_0 является

наименьшей температурой, при которой происходит воспламенение, и называется температурой самовоспламенения или просто температурой воспламенения. T_1 разграничивает области, где происходит стационарная реакция, от области, где происходит самовоспламенение.

Решением системы (1.3), (1.4), имеющим физический смысл, является выражение:

$$T_1 = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}}{2\frac{R}{E}}, \quad (1.5)$$

а с учетом разложения в степенной ряд:

$$T_1 \approx T_0 + \frac{RT_0^2}{E} \quad (1.6)$$

Разность $\Delta T = T_1 - T_0$ называется предвзрывным разогревом и равна:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2}{E} \quad (1.7)$$

Если предвзрывной разогрев меньше величины $\frac{RT_0^2}{E}$, то тепловой взрыв невозможен, если больше, тогда имеет место.

Подставляя найденное выражение для T_1 из (1.6) в (1.3) и применяя преобразование экспоненты Франк-Каменецкого вблизи температуры T_0 , получим условие воспламенения:

$$Se_{кр} = \frac{Q\rho V}{\alpha S} \frac{E}{RT_0^2} k_0 e^{-\frac{E}{RT_0}} = \frac{1}{e} \quad (1.8)$$

Выражение (1.8) представляет собой критическое условие теплового взрыва или критерий Семенова. Комплекс, стоящий в левой части этого выражения, включает основные теплофизические и кинетические характеристики реакционной смеси, определяющие тепловой режим процесса, и обозначается Se . При $Se < \frac{1}{e}$ процесс протекает без взрыва, при $Se > \frac{1}{e}$ происходит тепловой взрыв.

Стационарная теория

Если теплопередача внутри газа кондукционная, то получится некоторое распределение температуры в реакционной смеси. В этом случае для описания

процесса используется не уравнение теплового баланса всего тела, а уравнение теплопроводности с непрерывно распределенными источниками тепла, обусловленными химической реакцией:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = Q\rho k_0 e^{-\frac{E}{RT}} + \text{div} (\lambda \cdot \text{grad}(T)) \quad (1.9)$$

Задача о тепловом взрыве, учитывающая градиент температуры внутри вещества впервые была рассмотрена Д.А. Франк-Каменецким. При этом принимались следующие допущения:

- 1) предвзрывной разогрев мал в сравнении с абсолютной температурой стенок $\Delta T \ll T_0$;
- 2) скорость реакции зависит только от температуры как $e^{-\frac{E}{RT}}$, отсутствуют зависимость предэкспоненциального множителя от температуры, изменение плотности в разных частях сосуда и выгорание исходных веществ;
- 3) теплопроводность стенки бесконечно большая.

Критическое условие определяется, когда стационарное распределение температуры становится невозможным. При этом в уравнении (1.9) опускается производная температуры по времени и получается стационарное уравнение теории теплового воспламенения:

$$\Delta T = -\frac{Q}{\lambda} k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1.10)$$

где Δ – оператор Лапласа.

При переходе к безразмерным переменным:

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0) \quad (1.11)$$

$$\xi = \frac{x}{r} \quad (1.12)$$

уравнение (1.10) принимает простой вид:

$$\Delta_\xi \theta = -\delta e^\theta, \quad (1.13)$$

где $\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E}{RT_0^2} r^2 k_0 e^{-\frac{E}{RT_0}}$ – параметр Франк-Каменецкого.

Если параметр δ меньше критического значения $\delta_{кр}$, в веществе устанавливается стационарный профиль температуры с максимумом в центре, а при $\delta > \delta_{кр}$ происходит тепловой взрыв.

Одной из задач стационарной теории является расчет $\delta_{кр}$ для тел сложной формы. Анализ полученных результатов показал, что при определении критических условий теплового взрыва тела сложной геометрии вполне могут быть заменены более простыми формами, близкими к ним по условиям теплообмена. Например, критические температуры цилиндра бесконечной длины и цилиндра, длина которого равна удвоенному диаметру, отличаются на 1÷2 %.

Нестационарная теория

Рассматриваемая в элементарной теории теплового взрыва реакция нулевого порядка является некоторой идеализацией реальных процессов, в которых скорость, как правило, зависит от конверсии η . С целью учета этой зависимости уравнение теплового баланса:

$$c\rho \frac{dT}{dt} = Q\rho k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \varphi(\eta) + \frac{\alpha S}{V} (T - T_0) \quad (1.14)$$

рассматривается совместно с уравнением химической кинетики:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \varphi(\eta), \quad (1.15)$$

где $\varphi(\eta)$ – кинетическая функция. Величина η определяется таким образом, чтобы исходному веществу соответствовало $\eta=0$, а полностью прореагировавшему $\eta=1$. Система уравнений (1.14), (1.15) решается вместе с начальным условием:

$$t = 0, T = T_0, \eta = 0 \quad (1.16)$$

Основной объект исследования в нестационарной теории – простые, несомоускоряющиеся в изотермических условиях реакции. Кинетическая функция таких реакций в общем виде описывается уравнением:

$$\varphi(\eta) = (1 - \eta)^n, \quad (1.17)$$

где n – порядок реакции.

В нестационарной теории одним из вопросов является смещение критических условий теплового взрыва за счет выгорания вещества на стадии

прогрева. Закономерности развития процесса в случае несамоускоряющихся реакций, как показано многочисленными исследованиями, очень близки к рассмотренным в элементарной теории, причем сходство тем больше, чем большую величину имеют тепловой эффект Q и энергия активации E [7]. Эти специфические черты ставят определенную границу применимости теории и в количественной интерпретации могут быть представлены в виде условий для безразмерных параметров:

$$\beta = \frac{RT_0}{E} \ll 1 \quad (1.18)$$

$$\gamma = \frac{c RT_0^2}{Q E} \ll 1 \quad (1.19)$$

Физически смысл неравенств (1.18), (1.19) заключается в том, что энергия активации реакции должна быть намного больше энергии теплового движения молекул при начальной температуре ($E \gg RT_0$), а тепловой эффект не должен быть намного меньше тепловой части энтальпии исходной системы при начальной температуре ($Q \geq cT_0$).

Глубина превращения вещества к моменту достижения критического состояния (т.е. равенства скоростей тепловыделения и теплоотвода и их производных), как правило, не превышает нескольких процентов, что приводит лишь к незначительному уменьшению кинетической функции по сравнению с начальным состоянием. В критическом условии теплового взрыва это уменьшение может быть учтено так называемой «поправкой на выгорание». Приближенный анализ разных авторов показал, что эту поправку можно выразить как:

$$Se = \frac{1}{e} (1 + \beta)(1 + 2,4(n\gamma)^{\frac{2}{3}}) \quad (1.20)$$

Как видно из выражения (1.20), поправка тем меньше, чем меньше порядок реакции n и параметры β и γ . Поскольку для реакций, способных к тепловому взрыву, параметр γ мал ($\sim 10^{-3} \div 10^{-2}$) и поправочный множитель изменяет величину Se всего на несколько процентов, выгорание оказывает слабое влияние на критические условия.

Адиабатический режим и период индукции

Уравнение теплового баланса в адиабатических условиях (при отсутствии теплопотерь) имеет вид:

$$c \frac{dT}{dt} = Q k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \varphi(\eta) \quad (1.21)$$

с начальным условием: $t = 0, T = T_0$.

Впервые решение с частными допущениями было получено О.М. Тодесом для мономолекулярной и бимолекулярной реакций. Позже, Франк-Каменецкий, не учитывая конверсии (глубины превращения) и используя предложенное им преобразование экспоненты, дал приближенное выражение для его решения:

$$T \approx T_0 + \frac{RT_0^2}{E} \ln \frac{1}{1 - t \frac{Q}{cRT_0^2} k_0 e^{-\frac{E}{RT_0}}} \quad (1.22)$$

Подъем температуры вещества при тепловом взрыве ограничен величиной адиабатического нагрева $\Delta T_{ад} = \frac{Q}{c}$. Как видно из выражения (1.22), нарастание от начальной температуры T_0 до очень больших значений в адиабатических условиях происходит за конечное время:

$$t_{ад} \approx \frac{c}{Q} \frac{RT_0^2}{E} \frac{1}{k_0} e^{\frac{E}{RT_0}} \quad (1.23)$$

Это время называется периодом индукции теплового взрыва в адиабатических условиях и представляет собой минимальное время, необходимое для созревания теплового взрыва в веществе, имеющем начальную температуру T_0 . За более точное определение периода индукции принимается время достижения максимума скорости неизотермической реакции, которое отличается от выражения (1.23) поправочным множителем $(1+2\beta)$:

$$t_{ад} = \frac{c}{Q} \frac{RT_0^2}{E} \frac{1}{k_0} e^{\frac{E}{RT_0}} (1 + 2\beta) \quad (1.24)$$

Учет конверсии приводит к тому, что период индукции теплового взрыва в критическом режиме по оценке Франк-Каменецкого определяется:

$$t_{кр} \approx t_{ад} (n\gamma)^{-\frac{1}{3}} \quad (1.25)$$

Вырождение теплового взрыва

Явление теплового взрыва, как отмечалось ранее, характеризуется величиной двух безразмерных параметров β и γ . Иначе они могут быть представлены как отношения максимального предвзрывного разогрева к температуре окружающей среды ($\beta = \frac{\Delta T_{кр}}{T_0}$) и к адиабатическому нагреву ($\gamma = \frac{\Delta T_{кр}}{\Delta T_{ад}}$). Весь диапазон изменения параметров может быть разбит на три области с различными закономерностями протекания процесса:

- 1) Малые значения β и γ ($<0,1$). Картина теплового взрыва близка к описанной в классической теории. Переход от невзрывных режимов к взрывным выражен четко, влияние параметров сводится к поправочным коэффициентам. Глубина превращения вещества по достижении максимума разогрева мала.
- 2) Средние значения β и γ . Существует различие между взрывным и невзрывным режимами, но переход между ними нечеткий. Понятие критического условия теряет свой смысл. Глубина превращения вещества к моменту достижения максимума разогрева велика.
- 3) Большие значения β и γ ($>0,2$). Явление вырождено настолько, что говорить о двух режимах протекания процесса уже нельзя. Глубина превращения вещества при максимальном разогреве близка к 1.

Вырождение процесса теплового взрыва с ростом параметров происходит непрерывно, и четких границ между этими тремя областями не существует [8].

1.1.2. Неклассическая теория теплового взрыва

Краевая задача и условия теплоотдачи

При изучении теплового взрыва в конденсированной среде выделяющееся в ходе реакции тепло нагревает близлежащие слои окружающей среды, и температура у поверхности вещества становится отличной от температуры среды вдали от нее. В этом случае граничное условие имеет вид:

$$\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=r} = -\alpha (T - T_{\infty}) \quad (1.26)$$

В теории теплопередачи выражение (1.26) называется граничными условиями третьего рода и в безразмерном виде записывается как:

$$\frac{d\theta}{d\xi} = -Bi \cdot \theta, \quad (1.27)$$

где $Bi = \frac{\alpha r}{\lambda}$ – критерий Био, выражающий соотношение между скоростями внутреннего и внешнего теплообмена [9]. Коэффициент теплопередачи α зависит от рода соприкасающихся поверхностей, характера теплообмена с окружающей средой, температуры поверхности (последней зависимостью обычно пренебрегают) и не зависит от распределения температур в веществе. Случай $Bi \rightarrow 0$ соответствует отсутствию градиента температур в рассматриваемой внутренней области, а $Bi \rightarrow \infty$ – постоянству температуры поверхности, и задача сводится к предельным случаям, рассмотренным Семеновым и Франк-Каменецким. Меняя Bi , охватываются все возможные случаи теплообмена, начиная с отсутствия теплообмена (адиабатический случай) и заканчивая идеальной теплоотдачей с поверхности (граничные условия первого рода).

Переход от воспламенения к зажиганию

Существенное влияние на развитие неизотермического процесса может оказывать начальная температура реагента T_n . В условиях $T_n < T_0$ разогреву за счет внутреннего тепловыделения предшествует стадия прогрева от более высокой температуры окружающей среды. При наличии экзотермической реакции прогрев системы в общем случае происходит не одновременно во всем объеме. Температура, равная T_0 , достигается сначала в поверхностных, а затем в центральных слоях. Вблизи поверхности зарождаются максимумы разогрева, которые со временем растут и перемещаются к центру. Величина разогрева в максимуме растет во времени с ускорением, приводя к воспламенению, при этом воспламенение может возникнуть как в центре, так и на некотором расстоянии от него.

Описанная картина существенно зависит от величины параметра δ . При малых значениях δ она вырождается (прогрев происходит практически одновременно во всех точках объема). С увеличением δ характер прогрева становится менее выраженным и при больших δ система не прогревается – воспламенение происходит, когда центральные слои вещества находятся практически при начальной температуре (зажигание). Эти выводы сделаны из анализа кривых пространственно-временного распределения температуры (наиболее типичные случаи приведены на рис. 1.2) [10].

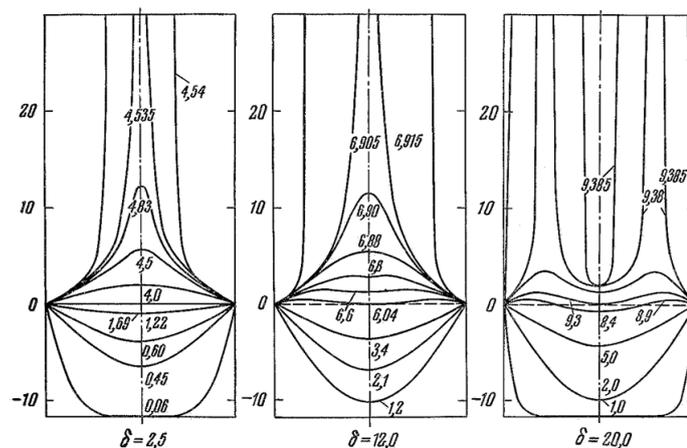


Рис. 1.2. Нестационарное температурное поле при воспламенении с учетом стадии прогрева. $n = 1$; $\theta_n = -11,7$; $\beta = 0,03$; $\gamma \rightarrow \infty$ (цифры указывают соответствующее значение τ) [10].

Смену режимов воспламенения по мере роста δ удобно наблюдать по изменению положения точки, в которой начинается воспламенение (координату этой точки обозначим $\xi_{взр}$). На рис. 1.3 зависимость $\xi_{взр}(\delta)$ обнаруживает два критических значения δ : 1) $\delta_{кр}$ – нижний предел теплового взрыва – величина, разделяющая области воспламенения и невзрывного протекания реакции; 2) $\delta'_{кр}$ – верхний предел теплового взрыва – величина, разделяющая два режима воспламенения в зависимости от того, где он начинается (в центре или нет). Это существенно новая характеристика теплового взрыва, выявившаяся при рассмотрении процесса прогрева вещества.

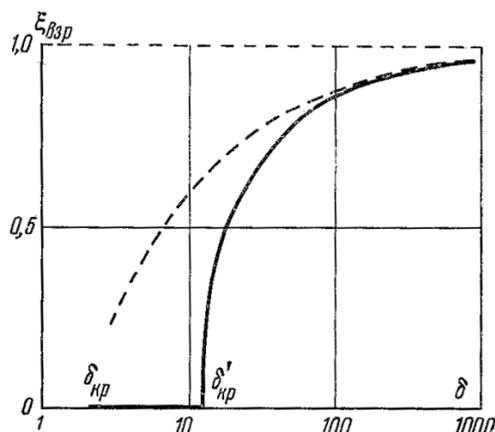


Рис. 1.3. Зависимость координаты воспламенения от параметра Франк-Каменецкого. $n = 1$; $\theta_n = -11,7$; $\beta = 0,03$; $\gamma \rightarrow \infty$ (пунктиром изображена предельная картина для зажигания) [10].

Динамические режимы

Режимы протекания теплового взрыва при изменении температуры окружающей реакционной среды T_0 во времени по заданному закону называются динамическими в отличие от стационарных ($T_0 = const$) [11]. Развитие теории теплового взрыва в условиях линейного изменения T_0 , основано на решении системы уравнений (1.14)-(1.16), дополненных законом изменения температуры окружающей среды:

$$T_0 = T_n + w \cdot t, \quad (1.28)$$

где w – скорость изменения температуры. При наличии распределения T и η имеют смысл усредненных по объему величин, а α представляет собой эффективный коэффициент теплоотдачи.

Характеристикой процесса является температура окружающей среды в момент взрыва $T_{0 \text{ взр}}$, по которой всегда можно перейти ко времени, т.к. имеется однозначная зависимость $T_{0 \text{ взр}} = T_n + w \cdot t$. Нахождение связи характеристик с параметрами, определяющими развитие процесса, и есть задача теории динамического теплового взрыва.

В качестве масштабной температуры удобно использовать критическую температуру теплового взрыва в стационарных условиях $T_{0 \text{ кр}}$. Такой выбор

масштабной температуры привел к тому, что w практически не зависит от Bi (влияние теплообмена проявляется только через критическую температуру $T_{0\text{кр}}$).

Рассмотрим физическую картину возникновения взрыва. Если нагрев ведется от низких начальных температур $T_n \ll T_{0\text{кр}}$, при которых реакцией можно пренебречь, то начальная стадия процесса протекает так же, как в случае инертного тела с установлением постоянного запаздывания температуры по сравнению с T_0 . С увеличением температуры среды появляется разогрев относительно квазистационарного профиля.

Квазистационарный режим легко представить на диаграмме Семенова (рис. 1.4), пользуясь моделью реакции нулевого порядка. В динамических условиях теплоотвод выразится семейством прямых, соответствующих различным значениям T_0 (или t). В процессе реакции происходит перемещение положения равновесия (точки пересечения теплоприхода и теплоотвода) вдоль кривой теплоприхода со скоростью w . Взрыв возникает в момент касания кривых.

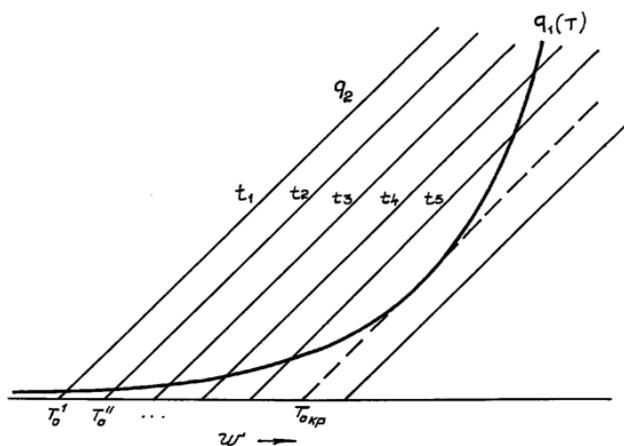


Рис. 1.4. Диаграмма Семенова в динамических условиях.

Критическое условие в задаче о тепловом взрыве при линейном нагреве определяются выражением:

$$\frac{QV}{\alpha S} \frac{E}{RT_{0\text{взр}}^2} k_0 e^{-\frac{E}{RT_{0\text{взр}}}} = 1 \quad (1.29)$$

Основным безразмерным параметром динамической задачи является скорость нагрева $\omega = w \frac{E}{RT_{0\text{кр}}^2} \frac{1}{k_0} e^{\frac{E}{RT_{0\text{кр}}}}$ (динамический аналог параметра Франк-

Каменецкого δ). В зависимости от ω пространственно-временное развитие процесса происходит по-разному. Исключением является реакция нулевого порядка, для которой скорость реакции не зависит от превращения вещества по определению. Она протекает с взрывом при любой скорости нагрева, отличной от нуля. Для реальных систем всегда существует критическое значение скорости нагрева $\omega_{кр}$.

Для протекания процесса наиболее характерны три области скоростей. При скорости нагрева меньше критической $\omega < \omega_{кр}$ температура растет медленно и разогрев относительно инертного квазистационарного профиля небольшой, т.к. тепловое ускорение реакции компенсируется его кинетическим торможением. Уменьшение скорости реакции обусловлено выгоранием вещества. При достижении окружающей средой температуры, близкой к величине критической температуры теплового взрыва в статических условиях, разогрев проходит через максимум, а затем быстро исчезает, и в системе снова устанавливается квазистационарный профиль.

Если скорость нагрева выше критической $\omega > \omega_{кр}$, тогда кинетический фактор оказывается неспособным сорвать взрыв. В надкритической области, также как и в статических условиях, наблюдаются области самовоспламенения (теплового взрыва) и перехода от самовоспламенения к зажиганию. При этом вблизи поверхности возникает максимум разогрева, который в ходе процесса движется к центру с окончательным срывом температуры в центре.

Различие между тепловыми взрывами в статических и динамических условиях довольно существенное. В первом случае разграничение взрывного и невзрывного режимов происходит за счет соотношения теплоприхода с теплоотводом, а выгорание является второстепенным фактором, вносящим лишь количественные поправки в критическое условие. Во втором случае само существование критических условий принципиально связано с выгоранием, а теплоотвод является второстепенным фактором, который играет роль только в конце процесса. Вблизи предела, также как и в статических режимах,

наблюдается некоторая переходная область от одного режима к другому; однако в динамических режимах этот переход осуществляется более резко.

Подводя итог анализу закономерностей теплового взрыва в динамических условиях, следует отметить следующие специфические черты:

- 1) предвзрывной разогрев $\Delta T_{кр} = \frac{RT_{0кр}^2}{E}$ связан с критической температурой так же, как в стационарных условиях;
- 2) критическая температура $T_{0\text{ взр}}$ больше $T_{0\text{ кр}}$ на величину предвзрывного разогрева $\Delta T_{кр}$, т.е. взрыв не может возникнуть при температурах, меньших критической в стационарных условиях. С увеличением w температура возникновения взрыва $T_{0\text{ взр}}$ падает, приближаясь к значению $T_{0\text{ кр}}$;
- 3) глубина предвзрывной реакции велика ($\eta_{кр} > 50\%$). Большие глубины $\eta_{кр}$ – специфическая особенность квазистационарного протекания реакции (в стационарных условиях взрыв созревает существенно нестационарно и $\eta_{кр}$ равна нескольким процентам). С увеличением w глубина предвзрывной реакции уменьшается;
- 4) квазистационарный режим протекания реакции нарушается при сравнительно больших скоростях нагрева (на порядок больше критической).

Тепловой взрыв при наличии распределенного источника тепла

Рассмотрим тепловой взрыв при наличии нехимического постоянного распределенного источника тепла. Таким источником может быть, например, высокочастотное электрическое поле, проникающее излучение, ультразвуковое поле. Уравнение теплового баланса в данном случае содержит еще один член – мощность дополнительного источника $q_{доп}$:

$$Qk_0 e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\alpha S}{V}(T - T_0) + q_{доп} = 0 \quad (1.30)$$

Вводя эффективную температуру окружающей среды:

$$T_{0\text{ эф}} = T_0 + q_{доп} \frac{V}{\alpha S} \quad (1.31)$$

исходное уравнение можно переписать в привычном виде:

$$Qk_0 e^{-\frac{E}{RT}} - \frac{\alpha S}{V} (T - T_{0 \text{эф}}) = 0 \quad (1.32)$$

и условие достижения критики можно записать как:

$$\frac{QV}{\alpha S} \frac{E}{RT_{0 \text{эф кр}}^2} k_0 e^{-\frac{E}{RT_{0 \text{эф кр}}}} = \frac{1}{e} \quad (1.33)$$

Анализ показывает, что при увеличении интенсивности постоянного источника тепла на величину Δq кривая теплоприхода на диаграмме Семенова смещается вверх, а критическая температура теплового взрыва понижается на величину $\Delta T_{\text{кр}} = \frac{\Delta q}{\alpha}$.

При введении безразмерной мощности дополнительного источника $\omega = \frac{q_{\text{доп}}}{Qk_0} e^{\frac{E}{RT^*}}$ критерий Франк-Каменецкого определяется выражением:

$$\delta_{\text{кр}} = \frac{\sqrt{\omega}}{e^{\sqrt{\frac{\pi}{2}}(1-\sqrt{\frac{2}{\omega}})}} \quad (1.34)$$

Максимальный предвзрывной разогрев равен $\frac{RT_*^2}{E}$. При разложении экспоненты выбрана такая температура T_* , при которой мощность химического тепловыделения равна мощности дополнительного источника $q_{\text{доп}} = Qk_0 e^{\frac{E}{RT_*}}$.

На рис. 1.5 представлены температурные профили в ходе теплового взрыва с дополнительным источником тепловыделения, полученные численным интегрированием при различных значениях параметра $\delta = \frac{E}{RT_*^2} \frac{r^2}{\lambda} q_{\text{доп}}$ [12].

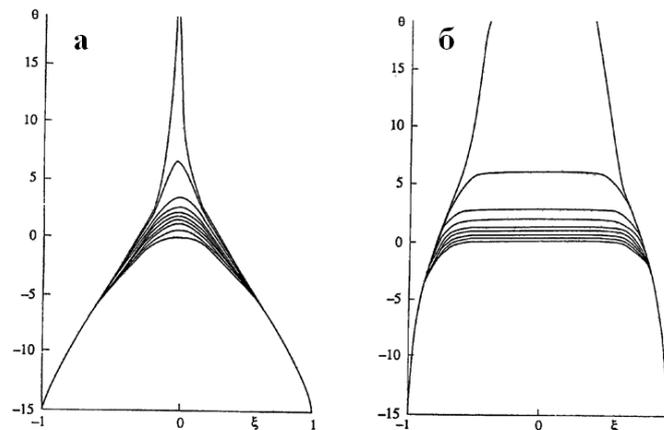


Рис. 1.5. Температурные профили теплового взрыва, полученные при $\theta_0 = -15$; $\beta = 0,05$; временном шаге $\Delta\tau = 0,3$: а) $\delta = -2\theta_0$; б) $\delta = -80\theta_0$ [12].

Различные значения параметра δ могут отражать вариацию как полуширины образца r , так и мощности дополнительного источника q_{don} . При увеличении мощности q_{don} область, в которой температура растет почти синхронно расширяется, и происходит переход от режима Франк-Каменецкого с локальным воспламенением в центральной части образца к режиму Семенова-Годеса с саморазогревом без заметного распределения температуры практически во всем объеме образца за исключением узких граничных зон. Это создает условия для неизотермических кинетических исследований, т.к. существенно упрощает обработку экспериментальных данных. При больших значениях дополнительной мощности или малом значении эффективного коэффициента теплоотдачи температура T^* , которая характеризует начало химического разогрева, может приобретать достаточно большое значение, чтобы привести к увеличению параметра $\beta = \frac{RT^*}{E}$ и выполнению условия вырождения.

1.1.3. Применение теплового взрыва

Изучение воспламенения газовых систем в энергетических и технологических установках привело к развитию теории теплового взрыва в проточных и пористых системах. Необходимость обеспечения безопасности при работе с энергоемкими и дисперсными взрывчатыми веществами явилась стимулом для развития исследований очагового теплового взрыва и теплового взрыва одиночных частиц и газовзвесей [13].

Импульсом к развитию теории теплового взрыва конденсированных систем стало создание ракетной и атомной техники. Расчет критических условий теплового взрыва и периода индукции требовался с точки зрения безопасности производств взрывчатых веществ и ракетных топлив, а также их применения и транспортировки. Появилась необходимость учета сложных условий теплообмена на границе, конвективного теплообмена в реагирующем веществе (в случае, если оно находится в жидком состоянии), различных физико-химических процессов,

сопровождающих химическое превращение в конденсированных системах, возможности автокатализа реакции конечным продуктом и др. [14].

Важно указать на методологическое значение теории динамических режимов теплового взрыва для различных термографических методов изучения кинетических и других характеристик реагирующих веществ в условиях нагрева. Знание характеристик теплового взрыва позволяет оценить границы применения этих методов по скоростям нагрева. Кроме того, теория динамического теплового взрыва, в принципе, может быть использована для определения кинетических констант по соответствующим характеристикам.

Новые направления развития теории теплового взрыва в значительной мере определяются запросами практики. Перспективным является материалообразующее применение процесса теплового взрыва как метода синтеза материалов, представляющих практическую ценность [15]. Основная проблема синтеза в режиме теплового взрыва заключается в недостаточной исследованности макрокинетики процесса. Для точного управления температурой, давлением, скоростью, полнотой процессов горения и взрыва, а в определенных случаях составом, строением, структурой и, в конечном счете, свойствами образующихся продуктов нужно знать детальный механизм химических и физико-химических превращений в каждой конкретной системе. Изучение кинетических закономерностей протекания реакций с привлечением термодинамических аспектов при исследовании и разработке новых материалов позволяет создать основы различных современных технологий и нанотехнологий.

1.2. Макрокинетика экзотермических реакций в гетерогенных конденсированных системах

Развитие науки о горении и взрыве послужило толчком для формулирования макрокинетики как специальной области химической физики. Классическая химическая кинетика изучает протекание химической реакции в идеализированных условиях: при постоянной во времени и пространстве температуре и постоянных в пространстве концентрациях веществ [16, 17]. В ходе

развития химической технологии появилась проблема изучения химической реакции в условиях, зависящих от выделения тепла при реакции, от связанного с реакцией изменения давления и т.п.

На протекание химической реакции существенное влияние часто оказывает диффузия, особенно в тех случаях, когда реагенты находятся в разных фазах или превращение возможно только на поверхности, а также, если реакция сопровождается физико-химическим превращением реагирующих веществ или продуктов (кристаллизацией, растворением) [18]. Теплопроводность, выравнивающая температуру в системе, влияет на скорость реакций, которые характеризуются большим тепловым эффектом или сильной зависимостью скорости от температуры. Во многих случаях реакция происходит в потоках и на ее кинетические особенности влияет конвективный перенос, а с другой стороны, она сама может изменять поле скоростей.

Макрокинетика или макроскопическая кинетика – это раздел химической физики, сочетающий в себе две научные дисциплины: химическую кинетику, с одной стороны, и теорию процессов диффузии и теплопередачи – с другой. Макрокинетика изучает кинетические закономерности химических реакций, сопровождающиеся одновременно протекающими в системе физическими процессами переноса энергии, вещества, импульса, электрического заряда [19]. Основными из этих физических процессов являются: диффузия исходных веществ и продуктов реакции, а также выделение и распространение тепла, на которые сильно влияют гидродинамические условия, характер движения газа или жидкости, приводящий к конвективному переносу тепла и вещества [20]. Исследование этих сложных процессов имеет несколько значений.

С помощью макроскопической кинетики строятся важные с точки зрения практики дисциплины: теория горения, теория каталитических процессов химической технологии, теория процессов растворения. Выясняются закономерности протекания химического процесса в тех условиях, где он имеет практическое значение.

Изучение макрокинетики дает понимание истинной кинетики и механизмов химических процессов, прямое исследование которых затруднено осложняющими факторами диффузии и тепловыделения. В этом случае исследование тепловых и диффузионных процессов помогает определить их влияние и выделить истинную химическую кинетику. Особое значение в этом отношении получили методы исследования кинетики сильно экзотермических реакций по их термическому режиму: изучение кинетики реакций горения по пределам взрыва и скоростям распространения пламени и кинетики гетерогенных экзотермических реакций – по критическим условиям воспламенения и потухания.

Аппарат макроскопической кинетики химических реакций позволяет определить закономерности самих процессов переноса вещества и тепла, например, процессов конвективной диффузии, которые удобнее исследовать именно в связи с химическими процессами.

Классические макрокинетические модели рассматривают гетерогенные системы на уровне элементарной реакционной ячейки, но формулируют квазигомогенные уравнения для описания взаимодействия между ячейками. В диффузионных моделях суммарная скорость реакции определяется продвижением реагента или отдельных его компонентов к реакционной границе раздела или отводом продуктов от нее.

Энергия активации

Скорость химических реакций, как правило, сильно возрастает с увеличением температуры. Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса $k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$, получившим широкое распространение в химической кинетике. Это связано с увеличением скорости теплового движения молекул и общего числа столкновений молекул реагирующих веществ. Параметр E , называемый энергией активации, является фундаментальной характеристикой химического процесса и по теории активированного комплекса представляет собой разность энергий системы в

исходном и активированном состоянии [21, 22]. Энергия активации элементарного акта – это избыточное количество энергии (по сравнению с некоторой средней величиной), которой должна обладать частица, чтобы осуществить химическое взаимодействие.

На рис. 1.6 показан переход системы из исходного энергетического состояния в конечное при затрате энергии E . Величина ΔH , называемая энтальпией образования, равна разности энтальпий конечных и исходных продуктов реакции (отрицательная величина для экзотермических реакций):

$$\Delta H = H_{\text{кон}} - H_{\text{исх}}, \quad (1.35)$$

отсчитываемых от некоторого уровня, принятого за нулевой ($H=0$).

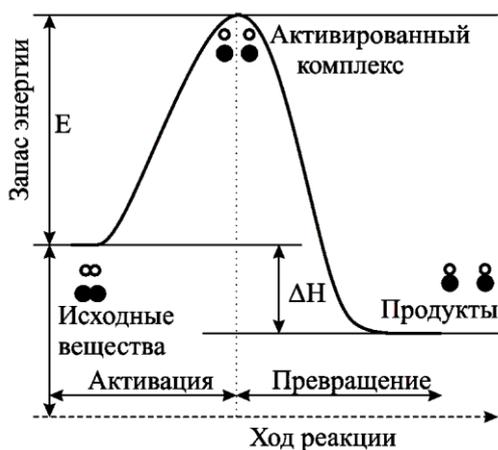


Рис. 1.6. Изменение энергии в системе при переходе из одного состояния в другое [22].

Энергия активации простой реакции, протекающей в одну стадию, показывает какой минимальной энергией, в расчете на 1 моль вещества, должны обладать реагирующие частицы, чтобы они могли вступить в реакцию. В случае сложных реакций или реакций, протекающих в несколько стадий, E является функцией энергий активации отдельных стадий.

Химические реакции в гетерогенных системах

В гетерогенных системах компоненты реакционной смеси распределены в двух или нескольких фазах. Кинетические особенности таких систем в значительной степени определяются местом химического взаимодействия и

характером транспорта вещества [23]. Даже в простой системе, состоящий из двух фаз, реакция может протекать в объеме одной из фаз, в объеме обеих фаз и на поверхности раздела фаз. Убытие реагентов восполняется за счет процессов диффузии или перемешивания, поэтому закономерности этих процессов вносят значительный вклад в наблюдаемую кинетику реакции. Весь процесс представляет собой последовательность стадий, которые имеют как химическую, так и физическую природу.

Гетерогенные реакции разделяют на пять видов реакций по характеру поверхности раздела: твердое–твердое; твердое–жидкость; твердое–газ; жидкость–жидкость, жидкость–газ. Поскольку в гетерогенных реакциях взаимодействующие частицы переносятся из одной фазы в другую, то скорость переноса будет зависеть от площади поверхности раздела. Мелкие частицы реагируют быстрее, чем крупные, т.к. у них площадь поверхности раздела больше.

При анализе гетерогенных процессов указывают на две принципиально различающиеся ситуации. В первой – скорость химической реакции высокая и превышает скорость диффузионных стадий. Процесс определяется (лимитируется) скоростью диффузии и протекает в диффузионном режиме. Вторая ситуация характеризуется тем, что скорость химической реакции низкая по сравнению со скоростью диффузионных стадий. Такой гетерогенный процесс определяется (лимитируется) скоростью химической реакции и протекает в кинетическом режиме.

Горение конденсированных систем, безгазовое горение

Горение в конденсированной фазе при полном отсутствии газификации называется безгазовым. Для такого процесса характерно отсутствие зависимости скорости протекания реакции от давления инертной атмосферы. При безгазовом горении все исходные вещества, конечные и возможные промежуточные продукты находятся в конденсированном состоянии, и скорость горения определяется химическими реакциями в конденсированной фазе. Фазовые

переходы, растворение, полиморфные превращения, твердофазные реакции – вот далеко не полный перечень процессов, которые в общем случае необходимо учитывать [24, 25].

Диффузионные эффекты играют важную роль в реакциях, протекающих в конденсированных средах, поскольку движение молекулярных частиц в таких средах пространственно затруднено. В виду малых скоростей взаимного транспорта компонентов смешение является лимитирующим фактором. Существенным препятствием описания взаимодействия в реальных конденсированных смесях является неопределенность поверхности контакта между частицами различных компонентов [26].

Появление жидкой фазы приводит к резкому увеличению скорости реагирования, связанного с улучшением контактов между реагентами, диффузионной гомогенизацией среды, возрастанием межфазной поверхности взаимодействия и интенсификацией процессов переноса [27, 28]. В этих случаях возможно проявление различных гидродинамических эффектов, связанных с растеканием, конвекцией, фильтрацией и др. [29, 30].

Твердофазные реакции

Характерной чертой многих химических реакций в твердой фазе является локализация их протекания в определенных местах кристалла [31]. Этим они отличаются от реакций в жидкостях и газах, реакционная зона которых распределена по всему объему. Кинетика физико-химических превращений или реакций в твердой фазе может включать в себя ряд простых физических или химических "элементарных" процессов, к которым относятся перемещение частиц вещества, структурные превращения, изменения физического состояния и химического состава. Кинетика твердофазных реакций относится к разделу топохимической кинетики [32]. При твердофазных процессах макроструктурные изменения обусловлены различием плотностей исходных веществ и продуктов.

Из-за того, что процесс локализован в реакционной зоне, скорость процесса пропорциональна величине зоны в текущий момент времени. Первоначально,

когда центры реакции только образовались, скорость реакции низкая, но по мере их роста она увеличивается. С некоторого момента времени зародыши начинают пересекаться. При этом момент их пересечения соответствует максимальной скорости (рис. 1.7). Затем площадь реакционной зоны сокращается и скорость уменьшается. Непременной стадией любой твердофазной реакции является перенос вещества через границу фаз, образуемую реагентами и твердым продуктом [33].

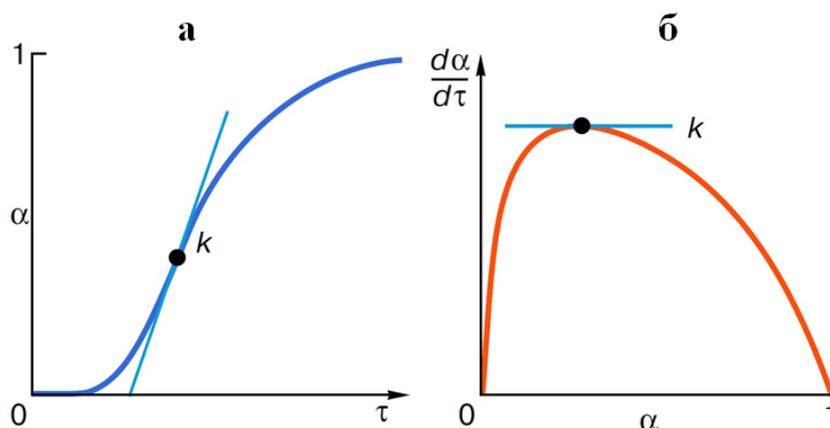


Рис. 1.7. Кинетические кривые: глубина твердофазного превращения α как функция времени (а) и скорость твердофазного превращения как функция глубины превращения (б) [33].

К важнейшим проблемам изучения реакций между твердыми веществами относятся исследования зависимости скорости этих реакций от определяющих ее факторов, отыскание способов точного и надежного ее регулирования, а также путей радикальной интенсификации реакций между твердыми веществами. Большие возможности открываются на пути перехода от управления стадией зародышеобразования к управлению стадией роста зародышей [34]. В настоящее время твердофазные реакции используют для получения конструкционных и функциональных материалов. Реализация направленного регулирования позволит совместить стадии получения и формовки изделия в один процесс, что приведет к созданию новых и эффективных, по сравнению с существующими, технологических процессов [35].

Твердопламенное горение

Твердопламенное горение (ТПГ) – автоволновой химический процесс в системе твердофазных реагентов, который приводит к образованию твердофазных промежуточных и конечных продуктов и не сопровождается образованием жидких и газообразных фаз [36]. Явление ТПГ основано на научном открытии ученых А.Г. Мержанова, В.М. Шкиро и И.П. Боровинской «Явление волновой локализации автотормозящихся твердофазных реакций». Твердопламенное горение осуществляет образование первичных химических связей между реагентами. Эти превращения являются ключевыми в формировании целевых продуктов реакции [37, 38].

В «твердых пламенах» кинетическое торможение велико и соизмеримо с тепловым самоускорением реакции. В результате в волне горения идет конкуренция между этими процессами. Это приводит к тому, что скорость перемещения фронта определяется не полным превращением вещества. Специфические особенности твердопламенного горения обусловлены высоким тепловым эффектом и трудностями в реализации полноты тепловыделения.

Для описания твердопламенного горения была предложена модель идеального твердого пламени. Ее основные предположения:

- между реагентами существует полный контакт, при котором скорость тепловыделения пропорциональна площади удельной поверхности взаимодействия;
- взаимодействие протекает по механизму реакционной диффузии, при этом реагенты разделены медленно растущим слоем продукта, а скорость тепловыделения пропорциональна скорости массообмена (диффузии) реагентов через этот слой.

В этом случае в зоне реакции содержится большое количество частиц. Это позволяет усреднить их тепловые характеристики и рассматривать среду как квазигомогенную, а также считать, что образование конечного продукта происходит одновременно с химической реакцией.

Тепловой взрыв как метод неизотермической кинетики

Основным методом исследования кинетики экзотермических реакций является термический анализ. Процессы горения и взрыва можно рассматривать как методы неизотермической кинетики, поскольку явления теплового взрыва, зажигания, распространения пламени устанавливают связь между характеристиками явлений, с одной стороны, и кинетическими параметрами, и условиями протекания процесса, с другой [39]. Для решения обратной задачи теории неизотермических процессов необходимо непрерывное наблюдение за какой-либо величиной, характеризующей процесс. Наблюдение за изменением температуры при тепловом взрыве может дать больше сведений о кинетике, чем изменение периода индукции или определение критической температуры. И если над пределом теплового взрыва эти сведения относятся в основном к начальным стадиям процесса, то проводя эксперимент под пределом (при температурах ниже критических), можно охарактеризовать весь процесс до конца. Исходя из такого типа рассуждений, был разработан метод изучения кинетики тепловыделения, базирующийся на анализе кривых разогрев-время [40].

Для определения механизмов высокотемпературного взаимодействия необходимо выявить закономерности химических превращений в зоне реакции и их кинетические особенности. Одним из эффективных методов изучения кинетики экзотермических газовых реакций является экспериментальное определение характеристик теплового взрыва. Эксперименты по адиабатическому тепловому взрыву с дополнительным источником тепла позволяют достаточно точно определить энергию активации E_a химической реакции, а для вычисления предэкспоненциального множителя k_0 необходимо знать вид кинетического закона реакции. Теория и экспериментальные данные показывают, что E_a и k_0 зависят от температуры. Однако эту зависимость можно не учитывать, если реакция исследуется в достаточно узком температурном интервале и рассчитать значение энергии активации по формуле:

$$E_a = -R \frac{\ln(k_2) - \ln(k_1)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}, \quad (1.36)$$

где k_1 и k_2 – константы скоростей реакции при температурах T_1 и T_2 [41].

Для конденсированных систем энергия активации носит смысл эффективной величины, отражающей лишь температурную чувствительность скорости тепловыделения при реакции. Для сильно активированного процесса ее обычно сопоставляют с энергией активации диффузии. Общий вывод, который можно сделать, это существование сильно активированного и слабо активированного режимов реакции.

Следует отметить, что для простых реакций типа:

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \eta)^n \quad (1.37)$$

кинетические параметры, определяемые всеми методами, имеют четкий смысл. Для конденсированных систем определяются только E и Qk_0 (или k_0), а для газов можно найти и n .

Так как скорость реакции зависит от температуры по экспоненциальному, а от концентраций веществ только по степенному закону, то при изучении кинетики химических реакций при повышенных температурах весьма существенен механизм нагрева вещества. С этой точки зрения все методы можно разделить на две группы: 1) с поверхностным нагревом; 2) с объемным нагревом. С механизмом нагрева тесно связаны характерные времена реакций, доступные для исследования. Чем выше скорость нагрева, тем более быстрые реакции можно изучать.

При подводе тепла через поверхность скорость нагрева ограничена процессами теплопередачи, зависящей от размеров и теплофизических свойств вещества, и в реальных условиях не может быть очень большой. Наименьшие характерные времена реакции ($\sim 10^{-2}$ с) наблюдаются при зажигании, т.е. когда реакция протекает не во всем объеме вещества, а в узкой приповерхностной зоне. В методах с объемным тепловыделением нагрев вещества в большинстве случаев не связан с теплопередачей и может быть осуществлен очень быстро ($10^{-5} \div 10^{-3}$ с).

В ряде областей современной техники и технологии химические превращения происходят в условиях нагревания конденсированных веществ со

скоростями до $10^5 \div 10^6$ К/с (металлотермические процессы, горение, механохимические реакции, самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Изучать кинетику таких реакций с помощью стандартных приборов ДТА, ДТГ и т.п. практически невозможно из-за инерционности последних. Экспериментальное изучение быстрых высокотемпературных реакций возможно с помощью специальных малоинерционных методов типа импульсного калориметрического метода, где исследуемое вещество наносится тонким микронным слоем на тонкую металлическую пластину, нагреваемую электрическим током по определенной программе.

1.2.1. Электротепловой взрыв

Для экспериментального исследования макрокинетических закономерностей быстропротекающего высокотемпературного взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах А.С. Штейнберг с сотрудниками разработали метод электротеплового взрыва (ЭТВ) [42, 43]. ЭТВ – тепловой взрыв, который происходит при нагреве реакционного образца с помощью прямого пропускания электрического тока и регистрации оптическим способом температуры на его поверхности (рис. 1.8) [44, 45]. При этом рассматривается процесс совместного выделения энергии электрического тока и химического превращения.

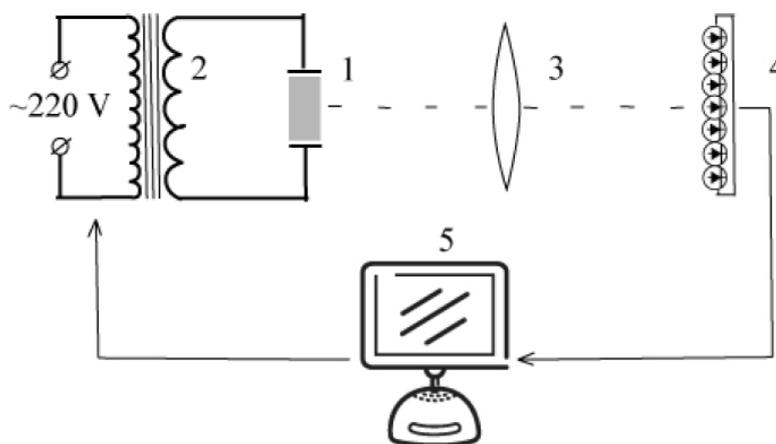


Рис. 1.8. Схема проведения электротеплового взрыва:
1 – образец, 2 – трансформатор тока, 3 – оптическая система, 4 – фотодиоды,
5 – компьютер [45].

Первые работы по электротепловому взрыву были связаны с исследованиями в области СВС-процессов и возникшим интересом к задачам управления скоростью, температурой, полнотой превращения, составом, строением и структурой продуктов горения [46]. Такая постановка эксперимента позволяет с одной стороны использовать ЭТВ для изучения высокотемпературной кинетики и механизмов взаимодействия химических реакций в гетерогенных конденсированных средах, а с другой получать различные высокотемпературные материалы. Большой интерес вызывает энергетическое стимулирование слабоэкзотермических процессов, в которых сложно реализовать автоволновой режим горения из-за теплопотерь. Джоулевый нагрев совместно с выделяющимся теплом от химической реакции позволяет достичь температур, превышающих температуру плавления любых тугоплавких соединений. Варьируя темп нагрева, можно получить дополнительную информацию о кинетике реакций.

Для воспламенения образец должен обладать малым электрическим сопротивлением, чтобы обеспечить необходимую скорость нагрева. На практике используют порошковые смеси металлов и неметаллов, которые не всегда имеют малое электрическое сопротивление из-за низкой электропроводности компонентов и малой площади контактов между частицами [47]. Это ограничивает выбор состава реакционной смеси. Для уменьшения электрического сопротивления и увеличения механической прочности, исследуемые образцы предварительно подвергают термовакуумной обработке, что обеспечивает быстрый нагрев образца и предотвращает его разрушение в ходе ЭТВ примесными газами.

Основным достоинством электротеплового взрыва как метода исследования химической кинетики является возможность осуществления режима, в котором происходит равномерное по объему образца протекание реакции при высоких темпах нагрева ($10^2 \div 10^5$ К/с). В этих условиях появляется возможность количественного расчета параметров взаимодействия по экспериментальным термограммам.

В зависимости от скорости нагрева и размеров образца режимы ЭТВ могут быть принципиально различными даже при равномерном джоулевом распределении [48]. Температурные профили вдоль короткого образца при медленном нагреве имеют сильно выраженный максимум, и взрыв протекает в режиме Франк-Каменецкого. Для длинного образца и быстрого нагрева, при котором теплоотвод в торцы электродов не успеваешь сказаться на температуре его середины, взрыв происходит в режиме Семенова-Тодеса без существенного пространственного распределения температуры. Для количественного расчета наиболее удобен последний режим, т.к. макрокинетика реакций в этих условиях исследуется по методологической схеме, используемой в традиционном варианте теплового взрыва.

Принципиально другая картина возникает, когда при нагреве образца его электрическое сопротивление резко уменьшается. Такая зависимость сопротивления может быть следствием спекания образца, т.к. эксперименты по ЭТВ в основном проводят на порошковых прессовках [49]. В этом случае в середине образца появляется перегретый канал с меньшим сопротивлением, через который течет почти весь электрический ток. Происходит переход от режима объемного теплового взрыва к зажиганию образца в его середине [50]. Для этого режима характерной особенностью является формирование цилиндрической волны горения, движущейся в радиальном направлении. В момент, когда волна горения выходит на поверхность цилиндрического образца, температура поверхности в каждой точке изменяется одинаково. Вследствие этого по результатам измерения температуры на поверхности образца нельзя отличить тепловой взрыв от горения. Избежать подобного протекания процесса позволяет предварительная термообработка образцов, при которой идет их частичное спекание, а электропроводность образцов становится высокой. Однако, в ходе такой обработки, реакция может протекать до заметной глубины превращения.

К недостаткам рассмотренной схемы ЭТВ (рис. 1.8) можно отнести:

- 1) в результате предварительной термической обработки содержание конечного продукта в образцах может достигать до 30 % глубины

превращения, что существенно влияет на макрокинетические характеристики взаимодействия;

- 2) измерение температуры поверхности образца оптическим методом не дает информации о распределении температуры внутри образца и режиме протекания теплового взрыва;
- 3) потерю информации о кинетике реакции на начальной стадии нагрева.

При прохождении постоянного тока или тока промышленной частоты через металлический порошок количество выделяющегося джоулева тепла определяется суммарным контактным сопротивлением между частицами и объемным сопротивлением металла [51]. На начальной стадии нагрева (при временах $< 0,3$ с) основное выделение тепла происходит на контактных сопротивлениях, при этом разрушаются оксидные пленки на поверхности и нагреваются соприкасающиеся участки частиц. В дальнейшем, доля тепла, выделяющаяся на контактом сопротивлении уменьшается, и порошковая среда нагревается за счет тепла, выделяемого в объеме металла.

Скорость образования межчастичного перешейка при протекании электрического тока большой плотности ($> 10^3$ А/см²) достигает значений 100 см/с, что соответствует эффективному коэффициенту диффузии 10^{-2} см²/с. Скорость спекания порошковых частиц электрическим током определяется механизмами: вязкого течения, растекания жидкого металла по твердым поверхностям частиц и переноса через газовую фазу [52]. Большое влияние оказывает электроэрозионный перенос в межчастичном зазоре. Макрокинетика образования межчастичных контактов при электроспекании включает следующие стадии [53]:

- 1) формирование начального контактного скелета;
- 2) электроэрозионная деструкция доли начальных контактов в результате неконтролируемого увеличения плотности тока через единичный контакт;
- 3) формирование дискретных мостиков, замыкающих межчастичные зазоры, и рост контактных перешейков.

С помощью метода электротеплового взрыва экспериментально изучена макрокинетика и получены температурные профили при взаимодействии в системах: Ti–C [54], Ti–B [55], Si–C [56], Ta–C [57], Al–Ni [58], Ti–Fe₂O₃ [59], Ti–Al [60], реализованы режимы процесса, обеспечивающие получение плавящихся тугоплавких продуктов, определена скорость тепловыделения, сделаны расчеты кинетических параметров. Получены плотные материалы на основе МАХ фаз в системах Ti–Al–C [61, 62], Ti–Si–C [63] и твердых растворов карбидов в системах Ta–Zr–C [64], Hf–Zr–C [65, 66], Ta–Hf–C [67].

Проведено математическое моделирование методом конечных элементов эволюции температурного поля при спекании порошковых смесей прямым пропусканием электрического тока [68] и ЭТВ [69]. Макрокинетическим анализом с позиций классической теории горения получены оценки основных характеристик ЭТВ [70].

1.2.2. Взаимодействие в системе титан–углерод

Рассмотрим химическое взаимодействие компонентов в системе титан–углерод. Стехиометрическое уравнение реакции титана и углерода с образованием карбида титана:



Термодинамический анализ показывает, что тепловой эффект реакции $Q=185$ кДж/моль, а адиабатическая температура взаимодействия $T_{ad}=3290$ К [71].

На рис. 1.9 представлена фазовая диаграмма системы титан–углерод [72]. Адиабатическая температура (пунктирная линия) в широком диапазоне составов превышает температуру плавления титана (1943К) либо эвтектики и меньше температуры плавления карбида титана (3533К). Из этого следует, что в зоне реакции титан должен находиться в расплавленном состоянии, а углерод и конечный продукт – в твердом. Система титан–углерод является безгазовой, ее также считают модельной, т.к. на ней проведено большое количество исследований с применением различных методик и выявлены основные закономерности взаимодействия.

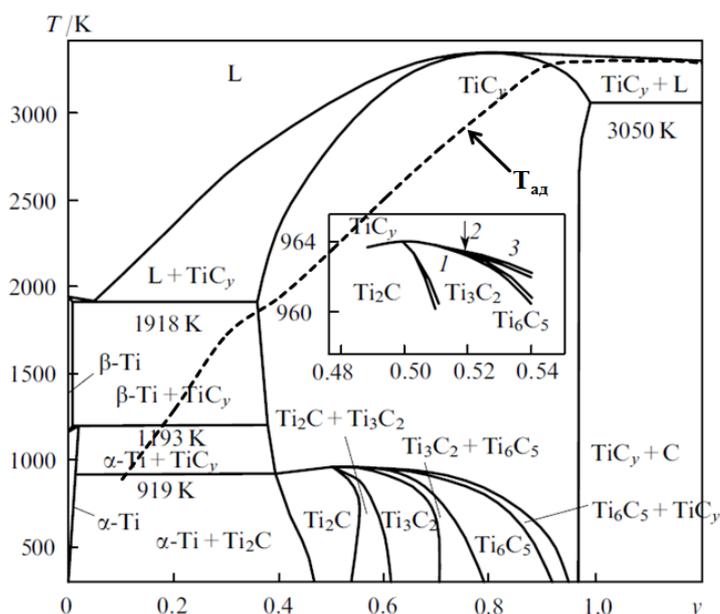


Рис. 1.9. Равновесная фазовая диаграмма системы Ti–C с учетом атомарного упорядочения нестехиометрического кубического карбида титана TiC_y ($y=C/Ti$) [72].

В практике исследований по горению получены зависимости скорости горения, максимальной температуры в зоне реакции и состава конечного продукта от плотности, стехиометрии, размеров частиц реагентов, разбавления конечным продуктом и начальной температуры реакционной смеси титана и углерода [73]. Зависимость скорости горения от плотности имеет максимум при относительных плотностях 50÷70 %. Режим горения реализуется в широком диапазоне концентраций. Распространение реакции происходит быстрее всего в стехиометрической смеси. В диапазоне молярных отношений $\alpha=C/Ti$ от 0,4 до 0,8 горение может проходить в автоколебательном или пульсирующем режиме, а при молярном соотношении C/Ti , равном 0,32, распространения реакции не происходит, наступает предел горения. Скорость горения практически не зависит от диаметра цилиндрического образца. Это связано с высоким тепловым эффектом реакции, который значительно превышает теплотери даже при малых диаметрах. Энергия активации горения смесей титана с углеродом ($Ti+\alpha C$) изменяется от 84 кДж/моль до 376 кДж/моль в зависимости от величины α , размеров частиц титана и марки углерода.

Скорость горения вплоть до размеров частиц титана 100 мкм практически постоянна. Эта особенность объясняется тем, что образовавшийся расплав смачивает частицы углерода, и благодаря капиллярным силам, растекается по их поверхности [74]. Данный эффект удалось обнаружить в экспериментах с довольно крупными частицами титана 100÷200 мкм и сажи, анализируя структуру конечного продукта [75].

Для изучения эффекта капиллярного растекания был применен электротермографический метод, позволяющий обеспечить изотермические условия до температуры 3000°С [76]. При использовании толстых нитей продукт реакции состоял из карбида титана и имел вид трубки с диаметром внутреннего канала, равным диаметру нити [77]. В тонких нитях образование полого канала не происходило. Критический диаметр нити для формирования полости составил 30 мкм. Наличие критического диаметра обусловлено конкуренцией двух процессов – науглероживания первичного расплава и растекания его по порам. Если мощность джоулевого нагрева была меньше, чем требовалось для воспламенения, то происходила твердофазная карбидизация, которая приводила к росту карбидного слоя в направлении от поверхности к центру нити.

Дальнейшее исследование капиллярного растекания проводилось на основе экспериментов по закалке волны горения, послойным анализом продукта [78, 79] и скоростной видеосъемки [80-82]. Скорость закалки составляла около $10^3 \div 10^4$ град/с. Образцы с погасшим фронтом горения изучались методами рентгеновского микроанализа и растровой электронной микроскопии [83]. Были установлены различные режимы растекания для мелких (сажа) и крупных (графит) частиц углерода. В первом случае растекание шло в режиме пропитки, а во втором – в режиме поверхностного растекания. При поверхностном растекании обнаружено, что сначала формируются мелкие частицы карбида, которые покрывают основную частицу графита, а затем происходит растекание оставшейся части титана по образовавшимся карбидным зернам. В результате взаимодействия расплава Ti с углеродом C должны образовываться (согласно диаграмме состояния) твердая карбидная фаза TiC_x и насыщенный углеродом

расплав, причем, чем выше температура, тем меньше различаются температуры твердого и жидкого продуктов и больше углерода находится в расплаве.

При анализе процессов взаимодействия углеродных материалов с расплавами рассматривают, как правило, два механизма взаимодействия: непосредственное растворение углерода в расплаве и растворение углерода через нарастающий карбидный слой [84]. Известно, что коэффициент диффузии углерода ($\sim 10^{-10} \div 10^{-7}$ см²/с) на несколько порядков больше коэффициента диффузии титана в карбиде титана ($\sim 10^{-12} \div 10^{-9}$ см²/с) при одинаковой температуре [85, 86]. Поэтому основной поток атомов направлен, преимущественно в одну сторону – атомы углерода проходят через слой карбида титана, а затем растворяются в расплаве. Таким образом, продукт формируется в виде слоя карбида на поверхности титана, а скорость процесса определяется диффузией углерода через этот слой. В работах [87, 88] рассмотрена математическая модель диффузии углерода через слой продукта, применяющаяся в металлургии для описания взаимодействия графита с металлическим расплавом.

Интересный эффект – образование твердожидких капель в результате внедрения частиц сажи в капли титана при диспергировании в волне горения, рассмотрен в работе [89]. В [90] предложена математическая модель карбидизации сферических титановых частиц размером $0,5 \div 1$ мм в твердожидком состоянии. Модельные эксперименты показали, что увеличение скорости нагрева приводит к доминированию растворения пленки продукта над ее ростом. Установлено, что при толщине менее $0,15$ мм пленка TiC не выдерживает расплавленной массы титана и разрывается.

Реализация конкретного механизма взаимодействия определяется многими факторами: температурой, плотностью образцов, размером частиц и др. Для высококалорийной неразбавленной смеси Ti+C определен ряд механизмов процесса взаимодействия в зависимости от размеров частиц титана. Из мелких частиц размером ~ 1 мкм идет образование твердо-жидких капель, которые могут агломерировать. Для средних частиц $\sim 0,1$ мм наблюдается кинетический режим капиллярного растекания, а для более крупных частиц ~ 1 мм – капиллярный

режим растекания. Экзотермический процесс во всех случаях включает растворение углерода в жидком титане и завершается кристаллизацией продукта – карбида титана.

Для выявления процессов, происходящих в неизотермических условиях при температурах $T < 1640^\circ\text{C}$, были исследованы закономерности горения смесей титана с различными углеродными материалами (УМ). В работе [91] показано, что взаимодействие начинается при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ и происходит в твердой фазе, а реакционная зона имеет многостадийную структуру. Предложен механизм, по которому в поле нарастающей температуры УМ разрушается на более мелкие частицы, что способствует возрастанию их реакционной способности. Методом электротеплового взрыва показана связь между значениями определенного комплекса микро- и мезоскопических структурных характеристик (структурный фактор) УМ со скоростью тепловыделения при взаимодействии с титаном [92].

Проведены исследования температуры зажигания смеси титана и сажи от электрического напряжения поджигающей спирали [93]. Показано, что при напряжениях от 40 до 60 В время задержки до воспламенения менялось от 45 до 3 с, а температура воспламенения – от 1475°C до 1050°C . При напряжении 35 В воспламенения смеси не происходило, а в месте нагрева рентгенофазовый анализ показал наличие карбида титана. При замене сажи на более крупные частицы графита температура воспламенения увеличилась до 1400°C и 1660°C . Таким образом, при меньшей площади контактной поверхности между реагентами для воспламенения требуется более высокая температура. В работе делается вывод, что при низких скоростях нагрева образуется слой продукта, который увеличивает энергию активации взаимодействия и требуется более высокая температура для воспламенения.

Для исследования реакционной способности механически активированных смесей на основе титана проводили эксперименты в режиме теплового взрыва, а в качестве параметра, характеризующего эффект активации, выбирали температуру начала теплового взрыва [94]. Было установлено существенное снижение

температуры начала взаимодействия при активировании. В механически активированных низкокалорийных составах температура инициирования теплового взрыва снижалась на сотни градусов, а для системы Ti+4 % C составляла 360°C, что полностью переводило процесс в режим твердофазного взаимодействия по механизму реакционной диффузии [95]. В режиме динамического теплового взрыва установлена реализация твердофазного синтеза в системе Ti+C+xNi при достижении температуры перитектической точки полиморфного превращения $\alpha\text{-Ti} \rightarrow \beta\text{-Ti}$ [96].

В работе [97] показано образование карбида титана при отжиге титана и сажи при температуре 600°C (рис. 1.10).

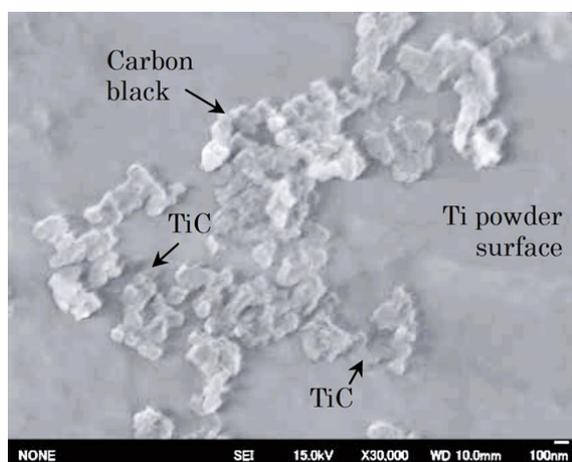


Рис. 1.10. Микрофотография продукта взаимодействия титана и сажи после отжига при 600°C [97].

В работе [98] предложен механизм изотермического взаимодействия титана и углерода при умеренных температурах 400÷750°C. В начале взаимодействия углерод диффундирует вдоль границ зерен титана (рис. 1.11а). По мере увеличения концентрации углерода в титане происходит процесс образования (рис. 1.11б) и роста кристаллитов TiC (рис. 1.11в) с энергией активации 130÷180 кДж/моль. Зона карбида распространяется вдоль поверхности раздела, пока не образуется непрерывный слой продукта (рис. 1.11г). Дальнейший рост контролируется диффузией углерода через карбидный слой.

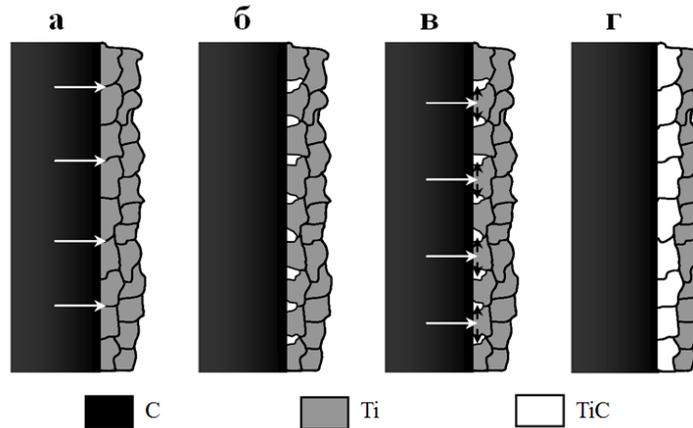


Рис. 1.11. Схематическое представление механизма изотермического взаимодействия Ti и C при умеренных температурах [98].

В [99] показано, что квазиравновесная теория диффузионно-контролируемого взаимодействия не обеспечивает достаточного тепловыделения для поддержания реакции и в ее рамках могут образоваться только полые частицы фаз внедрения. Предложен механизм, при котором из-за изменения объема при плавлении металлического реагента возможен разрыв корки первичного продукта (TiC) и растекание расплава.

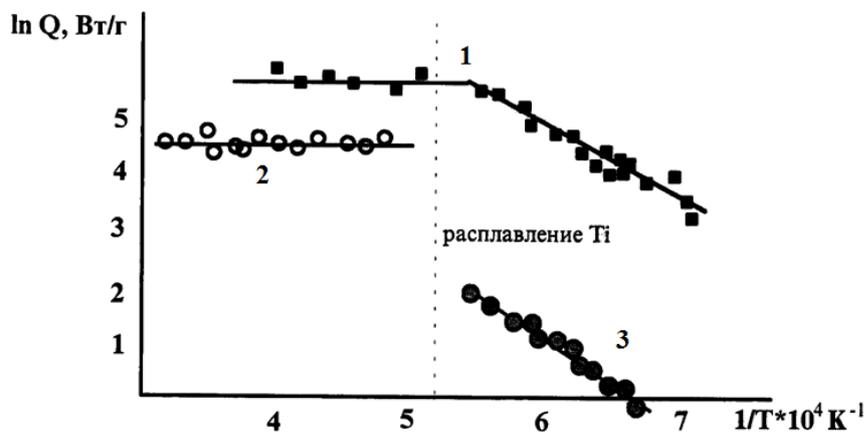


Рис. 1.12. Зависимость скорости тепловыделения при электротепловом взрыве в смесях титан-сажа (1) и титан-графит (2, 3) от обратной температуры [100].

Возможен случай, когда карбидный слой вообще не образуется, а происходит прямое растворение. В системе титан–углерод осуществление такого режима возможно при дополнительном объемном подогреве. В работе [100] методом электротеплового взрыва установлено, что при температурах выше точки плавления титана скорость тепловыделения практически не зависит от

температуры, т.е. реакция термически не активирована (рис. 1.12). По мнению авторов, стадией, определяющей скорость процесса при высоких температурах, является растворение углерода в жидком титане, т.к. для растворения в металлических расплавах характерно отсутствие термической активации и автоторможения. Величина мощности тепловыделения при температурах выше точки плавления титана растет с увеличением дисперсности углерода, соответствующей размерам частиц сажи и графита.

В [101] проведен анализ растворения углеграфитового волокна в жидком титане при электронно-пучковой обработке. Показано, что протекание титана между микрофибриллами приводит к их быстрому растворению. На основе диффузионной модели растворения, показано, что частицы углерода размером 10 нм растворяются за время 100 мкс, а частицы размером 10 мкм – за время 10 с [102]. Экспериментально показано, что при горении частицы графита с размером более 15 мкм не успевают полностью раствориться в жидком титане [103].

Для эффективной энергии активации E процесса горения в системе титан-углерод полученные величины в диапазоне 200÷400 кДж/моль характерны для процессов диффузии углерода в карбиде титана [104]. Эти данные позволяют полагать, что вероятный механизм взаимодействия титана с углеродом в волне горения можно представить в виде двух последовательных стадий: 1) образование карбидного слоя переменного состава на границе раздела фаз посредством реакционной диффузии углерода через слой TiC; 2) растворение углерода из карбидной фазы в жидком титане. В предварительно нагретых нестехиометрических смесях происходит изменение эффективных значений энергии активации горения, что объясняется сменой ведущей стадии. Измеренные значения E составили 318 ± 42 кДж/моль для низкотемпературной области и 117 ± 33 кДж/моль – для высокотемпературной. Для стехиометрических смесей, разбавленных конечным продуктом, эффективные энергии активации составили 364 ± 25 кДж/моль – для низкотемпературного и 124 ± 31 кДж/моль – для высокотемпературного режимов [105]. С рассмотренными результатами коррелируют результаты экспериментов по электротепловому взрыву. В них было

показано, что при температурах ниже точки плавления титана взаимодействие протекает с эффективной энергией активации 209 кДж/моль, а при температурах выше точки плавления – ~ 0 кДж/моль. В работе [106] также было определено среднее значение предэкспоненциального множителя $k_0 = 6,2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$.

1.2.3. Взаимодействие в системе тантал–углерод

Рассмотрим химическое взаимодействие компонентов в системе тантал–углерод. Стехиометрическое уравнение реакции тантала и углерода с образованием карбида тантала:



Термодинамический анализ показывает, что тепловой эффект реакции $Q = 145$ кДж/моль, а адиабатическая температура продуктов $T_{ad} = 2734$ К. На рис. 1.13 представлена фазовая диаграмма системы тантал–углерод [107].

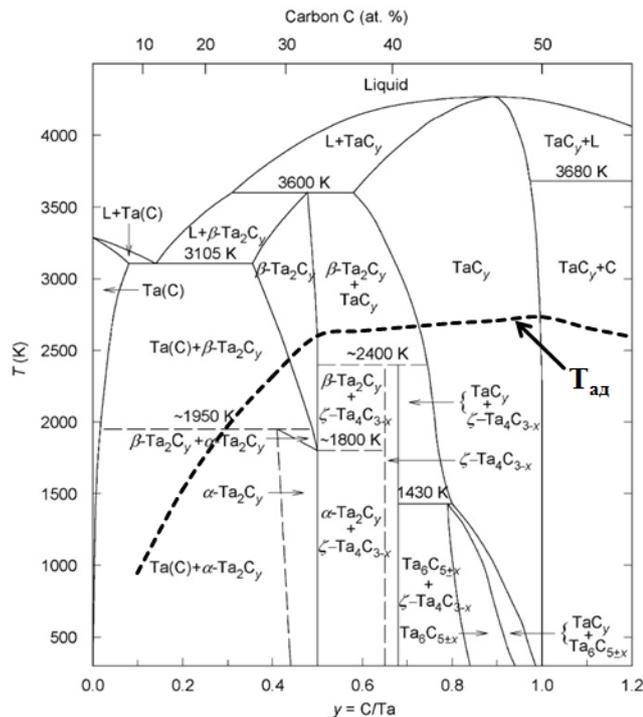


Рис. 1.13. Равновесная фазовая диаграмма системы Та–С с учетом атомарного упорядочения нестехиометрического кубического карбида тантала TaC_y ($y = \text{C}/\text{Ta}$) [107].

Адиабатическая температура (пунктирная линия) для всех составов ниже температуры плавления тантала (3290 К), эвтектики Та–Та₂С (3105 К) и

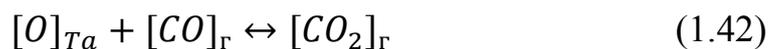
температуры плавления карбида тантала (4153 К). Из этого следует, что в зоне реакции все реагенты и продукты находятся в твердом состоянии.

Во всем диапазоне соотношения реагентов горение происходит в автоколебательном режиме [108]. Максимум скорости горения приходится на мольное соотношение $C/Ta \approx 0,8$. Показано, что с увеличением начальной температуры скорость горения и частота колебаний возрастают, а степень недогорания убывает. При этом абсолютные скорости горения на порядок меньше по сравнению с системой $Ti+C$. Отметим высокую чувствительность скорости горения к уровню теплопотерь, который задается изменением диаметра образца или разбавлением реакционной смеси конечным продуктом. Критический диаметр образца для горения смеси $Ta+C$ равен 0,7 см.

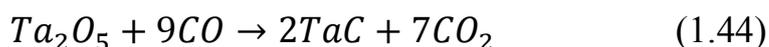
Отсутствие плавления компонентов указывает на то, что система тантал–углерод относится к классу безгазовых систем, горящих по твердофазному механизму. Однако, как показали эксперименты, скорость горения $Ta+C$ и $2Ta+C$ возрастает с повышением давления аргона и, только начиная с некоторого значения, «насыщается» [109]. Высказано предположение, что зависимость скорости горения от давления инертного газа обусловлена наличием летучих примесей в исходной смеси, а также возможностью образования в процессе горения небольших количеств газообразных продуктов. Газы, отобранные из бомбы после сжигания смесей, подвергались спектральному анализу, который показал наличие значительных количеств H_2 , CO , CO_2 , N_2 и др.

Исследование микроструктуры продуктов горения в системе $Ta-C$ показали, что карбидизация идет по всей поверхности частиц тантала, а не только в местах его контакта с углеродом [110]. Это указывает на то, что перенос углерода на поверхность тантала осуществляется через газовую фазу. Танталовый порошок содержит до 0,3 % мас. кислорода, а углеродный материал от 0,4 до 2,0 % мас. кислорода, поэтому возможно, что перенос C происходит через летучие оксиды углерода CO и CO_2 [111], а механизм газофазного циклического переноса реагентов включает следующие стадии:





Реакция взаимодействия Та и СО включает стадии диссоциации и диффузии С и О в металле. Известно, что коэффициент диффузии кислорода в тантале D_1 значительно превышает коэффициент диффузии углерода ($D_2=10^{-9} \div 10^{-7}$ см²/с) $D_1/D_2=15 \div 100$ [112]. Это приводит к тому, что на начальных стадиях процесса по всему сечению металла образуется твердый раствор кислорода в тантале, а на поверхности или в приповерхностных слоях имеется избыточное количество углерода [113]. В работе [114] обнаружено, что когда увеличение массы образца достигло максимума, он содержал 77 % ТаС и 23 % мас. Та₂О₅. При этом происходило набухание и растрескивание прореагировавших гранул. Дальнейшее взаимодействие протекало по реакции:



При высокой температуре и увеличении давления СО скорость карбидизации из СО сравнима со скоростью карбидизации из углерода.

Предложенная схема (1.40)-(1.43) для объяснения механизма переноса углерода на поверхность тантала не исключает протекание твердофазной диффузии через слой продукта реакции. Взаимодействие реагентов только по твердофазному механизму реализуется при двух условиях: размер частиц тантала и углерода должен быть порядка одного микрометра; между частицами реагентов должен быть хороший контакт (например, частицы Та плакированы углеродом).

Эксперименты по горению механически активированной смеси тантала и углерода показали, что реакция инициируется при температуре $T=1281$ К и распространяется со скоростью 0,7 см/с, образуя продукт ТаС полностью в твердой фазе без какого-либо переноса жидкой или газовой фазы [115]. На рис. 1.14 предложен механизм твердофазного взаимодействия в смеси с наноразмерным перемешиванием частиц реагентов, обладающих высокой площадью контактной поверхности между танталом и углеродом.

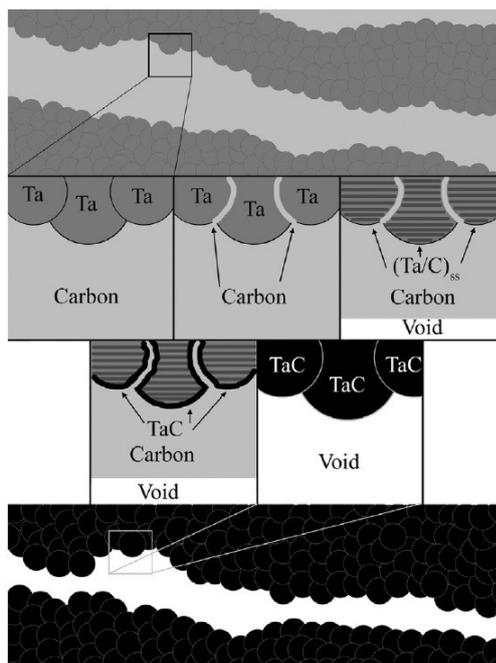


Рис. 1.14. Схематическое представление механизма взаимодействия между Ta и C при горении механически активированной смеси [115].

Сначала C диффундирует вдоль границ зерен Ta. Это приводит к образованию вдоль границ твердого раствора. Затем происходит объемная диффузия, в результате чего все кристаллы Ta становятся твердыми растворами Ta и C, а тепло, выделяющееся при образовании твердого раствора, приводит к образованию TaC.

Динамическим рентгенофазовым анализом показано, что во фронте горения порошковой смеси Ta+C промежуточным продуктом является Ta₂C [116]. На полученных дифрактограммах рефлексы, соответствующие фазе Ta₂C, более узкие и имеют более крутые профили изменения концентрации, чем у TaC. Также скорость диффузии C в Ta₂C в $\sim 1,5 \div 2$ два раза больше, чем в TaC при энергиях активации 297 и 202 кДж/моль [117]. В [118] измерены энергии активации образования Ta₂C и TaC, которые составили 299,3 и 187,4 кДж/моль, соответственно.

В работе [119] методом электротеплового взрыва исследована кинетика тепловыделения в порошковой смеси тантала и графита. Показано, что максимальное значение интенсивности тепловыделения повышается с увеличением электрической мощности нагрева. Энергия активации

взаимодействия при ЭТВ составила 140 ± 40 кДж/моль. Предварительная термическая обработка образцов привела к значительному (на порядок) увеличению мощности тепловыделения на стадии теплового взрыва и снижению энергии активации (рис. 1.15). Это объясняется спеканием компонентов смеси и увеличением реакционной поверхности. Однако в результате более длительного времени предварительной термической обработки образцов наблюдалось уменьшение скорости тепловыделения. Замедление взаимодействия вызвано образованием продуктов реакции.

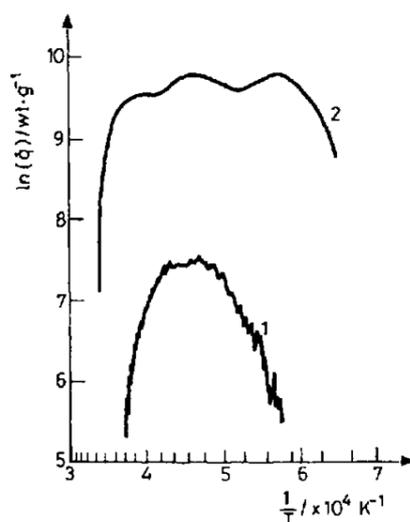


Рис. 1.15. Зависимость скорости тепловыделения при электротепловом взрыве в смеси тантал-графит от обратной температуры: 1 – контрольный образец; 2 – термообработанный образец ($T=1200$ К, $t=20$ с) [119].

В [120] на основе диаграмм состояний теоретически рассчитаны критические условия теплового взрыва в системе тантал–углерод. Показано, что при образовании фаз Ta_2C и TaC по диффузионному механизму изменения кинетики тепловыделения не происходит.

1.3. Экзотермический синтез тугоплавких материалов

В области горения и взрыва актуальным направлением практического приложения результатов научных исследований является синтез тугоплавких материалов целевого назначения и ресурсосберегающих технологий их производства. Тугоплавкие соединения, такие как, карбиды, бориды и пр., очень

важны для современной техники, но их получение связано с трудностями и большими затратами [121]. Проблемы горения и получения материалов всегда были тесно связаны между собой. Эффективное использование высокотемпературных процессов в современной технике неизбежно ставит задачи по созданию новых жаростойких и огнеупорных материалов, способных работать в экстремальных условиях. Понимание этих процессов и умение управлять ими позволит успешно решать актуальные проблемы получения композиционных материалов с особыми свойствами [122, 123].

1.3.1. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Знание макрокинетических закономерностей горения и нелинейных эффектов в реальных условиях химико-технологического процесса явилось основой для разработки новых технологических направлений [124, 125]. Одно из них – самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) основано на явлении твердопламенного горения [126]. СВС – технология получения керамических материалов, основанная на прямом синтезе тугоплавких неорганических соединений и интерметаллидов в экзотермических реакциях между химическими элементами [127, 128]. Такой синтез материалов значительно отличается от стандартных методов порошковой металлургии, основанных на спекании химически инертных соединений [129].

При прямом синтезе необходимо обеспечить полноту реакции, создать желаемую структуру и обеспечить образование изделия нужной формы и размеров. Открытие явления и интенсивное изучение СВС позволило установить связь между структурой продуктов, образующихся при горении, с кинетикой быстрых экзотермических реакций и привело к образованию новой научной дисциплины – структурной макрокинетики, занимающей место между теорией горения и материаловедением [130]. Основными проблемами СВС являются формирование структуры продукта и управление процессами его структурообразования, поэтому в исследованиях СВС развит не типичный для горения новый подход, проявляющий большой интерес к постпроцессам. После

прохождения фронта реакции, продолжают объемные физико-химические процессы, которые определяют окончательный состав и структуру продуктов и не относятся к категории горения.

Синтез в режиме теплового взрыва

Одним из способов проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является нагрев реакционного объема с заданной скоростью или задание постоянной температуры в окружающей среде, завершающийся тепловым взрывом [131, 132]. Так был синтезирован ряд систем, главным образом интерметаллиды [133-135] и композиты [136-138].

Синтез в режиме теплового взрыва по сравнению с традиционным СВС имеет дополнительные возможности влияния на процесс: изменение темпа нагрева или температуры окружающей среды, условий теплообмена и фильтрации на поверхности реакционного объема, удаление от критических условий и др., что отражается на качестве продукта. Увеличение скорости нагрева приводит к более высокой плотности и к большей гомогенности продукта, а при высоких скоростях начинает преобладать твердофазный механизм реакции. Для использования этой разновидности СВС такие возможности являются стимулирующим фактором.

В [139] предложена модель синтеза композитов из порошков нестехиометрического состава $Ti+C$, учитывающая температуру стенок камеры, зависимость температур ликвидуса и солидуса от состава реагирующей смеси, образование возможных необратимых фаз и замедление реакции продуктом. Показано, что если образец нагревается тепловым излучением от стенок камеры с полным или частичным плавлением, то реакция не протекает до конца. Этот факт связан с замедлением реакции продуктом реакции и уменьшением химического тепловыделения в нестехиометрической смеси.

Перспективным выглядит разработка макроскопического подхода, который направлен на управление источниками тепла и вещества или любыми видами процессов переноса и нахождение новых нелинейных связей между скоростями

всех основных процессов, протекающих при горении и взрыве, включение в их взаимодействие фазовых и структурных превращений.

Синтез в режиме теплового взрыва традиционно применяется для систем с малым тепловым эффектом и имеет сходство с другими методами синтеза, в которых осуществляется предварительный нагрев реакционной смеси или используется энергия других источников (химическая печка, джоулевый нагрев, СВЧ-нагрев [140], индукционный нагрев [141], искровое плазменное спекание (SPS) [142-145]) в дополнение к химическому тепловыделению. Процессы горения в системах с дополнительными (нехимическими) источниками тепла представляют большой практический интерес. Наличие таких источников может существенно понизить критическую температуру теплового взрыва. Особый интерес вызывает синтез соединений в режиме теплового взрыва при воздействии переменного (пульсирующего) электрического поля в слабоэкзотермических системах.

СВС в условиях джоулева нагрева

Эффективным способом управления процессом СВС является контролируемое выделение дополнительного тепла при протекании через шихтовую заготовку электрического тока. Сочетание химического и электрического источников нагрева позволяет провести синтез в оптимальном режиме и обеспечить целевой продукт высокого качества [146].

В работе [147] проведен анализ методической основы построения моделей неадиабатической волны горения с дополнительным источником тепловыделения, включая электрической природы. Рассмотрена стационарная задача о распространении пламени, представляющая собой обобщение задачи о пределах горения при наличии теплопотерь. В [148] проведен анализ СВС как способа получения композитных материалов в условиях температурного ускорения физико-химических процессов и дополнительного нагрева реакционной системы диссипирующей энергией электрического поля. Показана качественная возможность управления процессом с помощью внешнего электрического

воздействия. Теоретически рассмотрено тепловое влияние электрического поля на различные режимы горения [149-151].

Значительным развитием работ по изучению влияния электрического поля на процессы СВС стали исследования З.А. Мунира с сотрудниками, которые проводили непосредственное стимулирование электрическим полем волны горения. В работах [152-160] продемонстрировано, что зона влияния поля ограничена реакционной зоной, где локализовано максимальное джоулево тепловыделение из-за малого удельного сопротивления. По мнению авторов, сильное сосредоточение электрического поля в волне горения связана с тем, что из-за высокой температуры электропроводность в зоне химической реакции выше, чем электропроводность реагентов и продуктов вне ее.

На основе экспериментальных исследований установлено, что для активации реакции в слабоэкзотермичных системах существует критическое (пороговое) значение напряженности электрического поля, ниже которого распространение волны горения не реализуется. Это критическое значение зависит от начальной плотности образцов, концентрации и формы реагентов. Электрическое поле также влияет на концентрационные пределы горения и увеличивает степень превращения. Впервые было обнаружено, что характер распространения и скорость волны горения существенно зависят от направления электрического поля. Если направление поля и распространение волны горения параллельной ориентации, то при локальном иницировании (лазерный нагрев) фронт горения расщепляется на две волны, которые распространяются в противоположных направлениях к обоим концам образца с примерно одинаковой малой скоростью, не зависящей от напряженности поля. После того как фронт волны доходит до противоположного электрода, внутри зоны горения между электродами образуется «мост», тепловыделение значительно увеличивается и скорость горения с увеличением насыщенности поля резко возрастает. При взаимно перпендикулярной ориентации скорость горения и максимальная температура горения с увеличением напряженности поля растут линейно.

Влияние давления на химическое взаимодействие и компактирование продуктов реакции

Механические напряжения, которые возникают в твердых телах в ходе превращения, могут влиять на скорость химических реакций [161, 162]. Механическое разрушение барьерных слоев, образующихся из продуктов реакции, может привести к сильному увеличению скорости взаимодействия. Хорошо известна роль напряжений, возникающих в процессе спекания.

Одним из приемов, позволяющим влиять на химическое взаимодействие в твердых телах, является действие постоянной нагрузки. Изменение кинетики реакции в порошкообразной смеси в условиях нагружения может происходить в результате его воздействия на "элементарные" процессы спекания, рекристаллизации и диффузии. Особенно существенно сказывается влияние давления на спекание, определяющем, по мнению многих исследователей, реакционную способность смеси (ранее температуру начала реакции в порошке отождествляли с температурой его спекания). Многочисленными исследованиями установлена существенная интенсификация процесса спекания порошков в результате их предварительного сжатия [163].

В [164, 165] представлены экспериментальные результаты по изучению влияния осевой нагрузки на макрокинетику горения безгазовых систем. Показано, что повышение давления приводит к увеличению скорости горения системы и деформации образцов. По мнению авторов это обусловлено внешней нагрузкой увеличивающей количество контактов между частицами реагентов и снижением влияния примесного газа, который выделяется в волне горения.

Положительное (интенсифицирующее) влияние давления на процессы превращения твердых тел используется, для синтеза материалов и регулирования структуры конечного продукта [166]. В работе [167] предложен метод получения продуктов с минимальной остаточной пористостью, сочетающий синтез в режиме теплового взрыва с последующим горячим прессованием. Главное преимущество горячего прессования – возможность получения плотных материалов с

мелкозернистой и однородной структурой, а также возможность регулировать размер кристаллитов [168, 169].

1.3.2. Синтез карбида титана

Карбид титана (TiC) относится к группе синтетических, сверхтвердых, тугоплавких, жаропрочных материалов и является одним из наиболее перспективных тугоплавких соединений для применения во многих отраслях промышленности. Он имеет высокую микротвердость ($HV \approx 32$ ГПа) и высокую температуру плавления (3533 К), обладает стойкостью в расплавленных металлах до температур ~ 1200 К и агрессивных средах [170]. Данные свойства делают возможным его применение в машиностроении, авиационной и ракетной промышленности в качестве конструкционного материала. Интерес к карбиду титана возник в связи с возможностью создания на его основе безвольфрамовых твердых сплавов. Он востребован также в качестве функциональной керамики и компонента керамоматричных композитов [171-173].

Процессы прямого химического синтеза карбида титана из элементов представляют большой практический и теоретический интерес [174, 175]. В работах [176, 177] описана технология получения карбидов титана из порошков титана, сажи и инертного разбавителя (карбида титана) методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Получены нестехиометрические карбиды $TiC_{0,6}$, $TiC_{0,7}$, $TiC_{0,8}$, $TiC_{0,9}$. Показаны различные режимы СВС-процесса в зависимости от начальной температуры и степени разбавления [178]. Максимальное достигнутое содержание связанного углерода $C_{св}$ составляло $19,6 \div 19,7$ % мас. при теоретическом содержании 20,05 % мас., а свободного углерода 0,2 % мас. В зависимости от температуры горения наблюдаются три морфологически различающихся типа выделений свободного углерода [179]. При увеличении размеров исходных частиц титана и содержания примесного кислорода степень превращения уменьшается и увеличивается концентрация остаточного кислорода в продукте синтеза TiC_x [180, 181]. Показано взаимодействие углерода с примесным кислородом [182]. С

увеличением концентрации избыточного углерода в шихте количество связанного и свободного углерода в карбиде титана растет, а концентрация кислорода уменьшается. Также в ходе синтеза происходит самоочистка, а содержание многих газообразных и летучих примесей в конечном продукте оказывается существенно меньшим, чем в исходной шихте [183].

В работах [185-187] методом СВС совместно с динамической консолидацией (SHS/DC), применяемой непосредственно после синтеза (пока продукт не остыл) получали плотный карбид титана. Для синтеза были необходимы высокочистые реагенты и особое аппаратное оформление, но требовалось меньшее давление, а стартовая шихта не нуждалась в дополнительных компонентах для компактирования. Полученная керамика и ее свойства при этом оказались сопоставимы с промышленными образцами.

В ходе СВС карбида титана были изучены выделяющиеся газы из смеси титана и углерода [188]. Обнаруженными веществами оказались водород, водяной пар, монооксид углерода, диоксид углерода и углеводороды, а также присутствовало промежуточное образование TiO_2 . Изучено влияние свойств исходных реагентов (порошков титана и углерода) и примесей, содержащихся в них, на характеристики целевого продукта (TiC), полученного СВС [189]. На плотность продукта размер частиц титана существенного влияния не оказывал, но отражался на его морфологии – чем меньше размер, тем структура становилась более сетчатой. Углеродный материал также напрямую не влиял на плотность конечного продукта, но сказывался на морфологии получаемых частиц – чем больше содержалось в нем золы, тем более гладкие частицы формировались.

1.3.3. Синтез карбида тантала

Карбид тантала (TaC) относится к классу материалов ультравысокотемпературной керамики (УНТК) и обладает температурой плавления (4153 К), которая является рекордной среди бинарных карбидов. Он характеризуется высокой твердостью ($HV \approx 18$ ГПа), отличной окислительной и коррозионной стойкостью, химической стабильностью, делающих его

перспективным для использования в качестве защитного покрытия. Благодаря этим свойствам, покрытия из карбида тантала задают поверхностные свойства всей конструкции и получают широкое применение.

Карбид тантала входит в состав твердых сплавов, а его содержание может составлять от 3 до 17 % мас. Присутствие карбида тантала в материале резца позволяет сохранять остроту режущей кромки и снижать склонность к привариванию металлической стружки. Высокая температура плавления и стойкость в расплавленных металлах делают возможным изготовление из него футеровок тиглей для плавки тугоплавких металлов, нагревательных элементов высокотемпературных электрических печей и испарителей. Карбид тантала применяется для покрытия ракетных сопел, защиты стальных форм при литье под давлением, а также в стендовых установках ядерных ракетных двигателей в качестве материала оболочки тепловыделяющих элементов [190].

В работе [191] описано прямое получение карбида тантала методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков тантала и углерода. Показано, что при СВС происходит неполное превращение реагентов с образованием продуктов TaC и Ta_2C . Степень превращения зависит от чистоты исходных реагентов и теплотеря. Для более полной степени превращения увеличивают плотность исходной смеси и применяют дополнительный нагрев реагентов (увеличение начальной температуры, химическая печь, химические добавки) [192]. В [193] проведен синтез однофазного TaC горением, стимулированный джоулевым нагревом в двух режимах. В первом случае реализовывался режим электротеплового взрыва, а во втором электрическое поле прикладывалось перпендикулярно распространению волны горения. Начиная с некоторого значения поля, полученный материал содержал только фазу стехиометрического карбида тантала. С увеличением электрического поля температура синтеза увеличивалась, и происходило увеличение размеров кристаллов конечного продукта, а при максимальных значениях поля происходило плавление TaC [194].

В [195] методом горячего прессования в диапазоне температур от 1900°C до 2400°C и приложенном давлении 30 МПа получен плотный карбид тантала с максимальной относительной плотностью 96 %. Однако при спекании под давлением происходит рост зерен конечного продукта. Для более быстрого спекания применяют нанопорошки. Чем мельче начальный размер порошка, тем выше плотность и тем лучше механические характеристики конечного продукта [196]. В [197] спеканием частиц с узким распределением по размерам без давления получен карбид тантала с плотностью 97,5 %.

Производство TaC через спекание затруднено из-за его высокой температуры плавления. Так как спекание обычно происходит при температурах выше 50 % от температуры плавления, его трудно спекать в обычных печах или методом горячего прессования. Искровое плазменное спекание (SPS), становится широко используемым процессом в исследованиях по спеканию материалов. По сравнению с обычным спеканием или горячим прессованием SPS имеет более высокие скорости нагрева, более короткие сроки выдержки, меньшие размеры зерна после обработки и более плотные конечные материалы [198].

Потребность в материалах с высокими эксплуатационными характеристиками и комбинированными свойствами для современной техники увеличивается, поэтому разработка новых эффективных и экономичных технологий их изготовления остается актуальной задачей.

Выводы к главе 1

1. На основе анализа литературы показано, что электротепловой взрыв позволяет исследовать макрокинетические закономерности высокотемпературного взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах, механизмы экзотермических реакций и синтезировать тугоплавкие материалы.
2. Обработка экспериментальных термограмм ЭТВ позволяет определить параметры взаимодействия в гетерогенных конденсированных системах.

3. Джоулевый нагрев реакционной смеси позволяет управлять тепловым режимом, степенью превращения и плотностью продукта экзотермического синтеза.

Глава 2. Теоретическое исследование режимов электротеплового взрыва

Во второй главе представлены математическая модель и результаты математического моделирования электротеплового взрыва реакционной системы в электропроводной и диэлектрической средах [199, 200].

Основой для теории и математического моделирования процессов горения и взрыва в общем случае является анализ и решение систем нестационарных, неодномерных уравнений переноса с нелинейными источниками и уравнений химической кинетики, которые описывают законы образования различных продуктов и выделения тепла. При решении задачи о тепловом взрыве в классической постановке рассматривались процессы теплопередачи во внешней среде, а роль последней однозначно характеризовалась граничными условиями. Тем не менее, широко распространены тепловые режимы, для которых рассмотрение теплопередачи во внешней среде является обязательным. В первую очередь это относится к системам, находящимся в неподвижных средах (конденсированное вещество в блоке, газ или жидкость в толстостенном сосуде, мелкие частицы конденсированного вещества и др.). Для описания теплового взрыва в таких системах кроме системы уравнений для внутренней области нужно рассматривать уравнение теплопроводности в окружающей среде, т.е. решать сопряженную задачу.

Задачи об электротепловом взрыве и тепловом взрыве при линейном нагреве имеют много общего, однако, есть и существенное отличие. Для линейного нагрева при отсутствии химического источника тепла температура увеличивается неограниченно, т.е. при любой скорости нагрева, отличной от нуля, и реакции нулевого порядка реализуется тепловой взрыв. Если учитывать выгорание, то из-за кинетического торможения реакции существует критическое значение скорости нагрева, которое разделяет невзрывной и взрывной режимы развития процесса. В задаче об ЭТВ в таких же условиях со временем наступает равновесие между теплоприходом от электрического источника тепла и теплоотводом в окружающую среду и устанавливается стационарный профиль

температур. Если максимальная температура меньше критической температуры в статических условиях, то теплового взрыва не будет даже для реакции нулевого порядка.

Для исследования режимов электротеплового взрыва и влияния основных параметров процесса (мощности химического и электрического источников тепла, соотношения удельных электрических сопротивлений реагирующей смеси и окружающей среды) необходимо знать пространственно-временные распределения температуры и концентрации. Экспериментальное определение температурных и концентрационных полей представляет большие трудности, поэтому актуальной задачей является математическое моделирование электротеплового взрыва с учетом основных параметров, влияющих на процесс ЭТВ. При моделировании реакционную среду считали полностью перемешанной, т.е. не учитывали диффузию компонентов смеси и делали допущения, принятые в модели твердого пламени.

2.1. Математическая модель электротеплового взрыва реакционной системы

Постановка математической модели электротеплового взрыва в размерном виде

Примем следующую одномерную осесимметричную модель для исследования закономерностей электротеплового взрыва, учитывающую два независимых источника тепла: электрический и химический. На рис. 2.1 представлен бесконечный цилиндрический образец радиуса r_1 , окруженный кольцевым слоем инертной среды с внешним радиусом r_2 . Исходный образец и инертная среда находятся в цилиндрической оболочке с внешним радиусом r_3 . Между образцом, средой и внешней оболочкой имеется идеальный тепловой контакт (среды термически сопряжены). Выбор данной схемы обусловлен необходимостью создания условий для осуществления ЭТВ гетерогенных смесей, обладающих различными электрическими сопротивлениями.

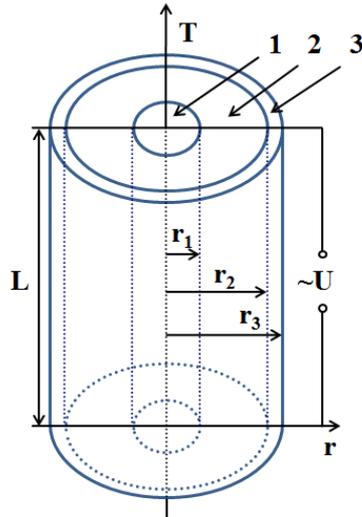


Рис. 2.1. Одномерная модель электротеплового взрыва (схематическое изображение реактора): 1 – реакционная среда ($0 < r < r_1$); 2 – инертная среда ($r_1 < r < r_2$); 3 – внешняя оболочка ($r_2 < r < r_3$).

Математическая модель ЭТВ включает систему уравнений теплопроводности для реакционной электропроводной среды (2.1), окружающей инертной электропроводной среды (2.2) и внешней диэлектрической оболочки (2.3) при граничных условиях четвертого рода в цилиндрической системе координат и уравнение химической кинетики для реакции первого порядка (2.4):

$$c_1 \rho_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial t} \right) = \lambda_1 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) + Q \frac{d\eta}{dt} + q_1 \quad (0 < r < r_1) \quad (2.1)$$

$$c_2 \rho_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial t} \right) = \lambda_2 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_2}{\partial r} \right) + q_2 \quad (r_1 < r < r_2) \quad (2.2)$$

$$c_3 \rho_3 \left(\frac{\partial T_3}{\partial t} \right) = \lambda_3 \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_3}{\partial r} \right) \quad (r_2 < r < r_3) \quad (2.3)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = k_0 (1 - \eta) e^{-\frac{E}{RT_1}}, \quad (2.4)$$

где q_1 , q_2 – объемные мощности джоулева тепловыделения в образце и окружающей среде. Модель не учитывает давление и зависимость электрического сопротивления среды от состава и температуры, поэтому мощности электрических источников в реакционной и инертной средах принимались постоянными.

Начальные условия заключаются в равенстве температур всех сред и нулевой глубиной превращения в начальный момент времени:

$$t = 0: T_1 = T_2 = T_3 = T_0, \quad \eta = 0 \quad (2.5)$$

Граничные условия заключаются в равенстве температур и тепловых потоков на границах сред. С внешней оболочки осуществляется теплоотдача в атмосферу по закону Ньютона:

$$r = 0: \frac{\partial T_1}{\partial r} = 0 \quad (2.6)$$

$$r = r_1: T_1 = T_2, \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} \quad (2.7)$$

$$r = r_2: T_2 = T_3, \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} = \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} \quad (2.8)$$

$$r = r_3: \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} = -\alpha(T_3 - T_0) \quad (2.9)$$

Перед приведением системы уравнений (2.1)-(2.9) к безразмерному виду, выразим объемные мощности джоулева тепловыделения q_1 и q_2 через электрические параметры. На участках образца и окружающей среды длиной L , к которым приложено электрическое напряжение U , будет выделяться количество тепла обратно пропорциональное их электрическим сопротивлениям:

$$q_1^0 = \frac{U^2}{R_1}, \quad q_2^0 = \frac{U^2}{R_2}, \quad (2.10)$$

которые выражаются через удельные сопротивления φ_1 и φ_2 и геометрические размеры:

$$R_1 = \varphi_1 \frac{L}{S_1}, \quad R_2 = \varphi_2 \frac{L}{S_2}, \quad (2.11)$$

где S_1 и S_2 – площади поперечного сечения образца и кольцевого слоя. Подставив R_1 и R_2 в (2.10), и учитывая, что объем цилиндра $V=S \cdot l$, получим:

$$q_1^0 = \frac{U^2 V_1}{\varphi_1 L^2}, \quad q_2^0 = \frac{U^2 V_2}{\varphi_2 L^2} \quad (2.12)$$

Разделив (2.12) на V_1 и V_2 , получим количество джоулева тепла, которое выделяется в единице объема в единицу времени или мощности электрического тепловыделения в соответствующих областях:

$$q_1 = \frac{U^2}{\varphi_1 L^2}, \quad q_2 = \frac{U^2}{\varphi_2 L^2} \quad (2.13)$$

Из (2.13) видно, что объемные мощности джоулева тепловыделения обратно пропорциональны удельным электрическим сопротивлениям, а между q_1 и q_2 существует простая связь, которая выражена параметром m :

$$q_2 = mq_1, \quad m = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \quad (2.14)$$

Постановка математической модели электротеплового взрыва в безразмерном виде

Для удобства решения системы уравнений (2.1)-(2.9) приведем их к безразмерному виду, используя следующие безразмерные переменные и параметры, принятые в теории теплового взрыва:

$$\theta_i = \frac{E}{RT_*^2} (T_i - T_*), \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.15)$$

$$\beta = \frac{RT_*}{E} \quad (2.16)$$

$$\gamma = \frac{c_1 \rho_1 RT_*^2}{QE} \quad (2.17)$$

$$\xi = \frac{r}{r_1} \quad (2.18)$$

$$\tau = \frac{a_1}{r_1^2} t \quad (2.19)$$

$$\delta^* = \frac{Qk_0 E r_1^2}{\lambda_1 RT_*^2} e^{-\frac{E}{RT_*}} \quad (2.20)$$

$$Bi = \frac{\alpha r_3}{\lambda_3} \quad (2.21)$$

В безразмерные параметры входят геометрические, теплофизические и кинетические характеристики, которые относятся к образцу. Параметр Франк-Каменецкого δ^* определяет мощность химического источника тепла реакционной среды при температуре T_* ($\theta_i=0$).

Начальная температура T_0 не может быть выбрана в качестве масштабной, т.к. при T_0 скорость реакции близка к нулю. При температуре, равной масштабной, реакция должна идти достаточно интенсивно. Поэтому для выбора такой температуры может служить критическая температура теплового взрыва реакционной среды в статических условиях при граничных условиях первого рода, когда во всем объеме и на поверхности образца задана постоянная температура T_* . Начальная температура T_0 вместе с температурой T_* определяют значение безразмерной начальной температуры θ_0 :

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_*^2} (T_0 - T_*) \quad (2.22)$$

При рассмотрении задачи о тепловом взрыве бесконечного цилиндра, внутри которого действует только химический источник тепла, а на поверхности поддерживается температура T_* ($\theta_l=0$), можно определить критическую температуру из выражения критического значения параметра Франк-Каменецкого δ^* . В стационарной теории теплового взрыва известно, что для реакции нулевого порядка $\delta^*=2$. Для реакции первого порядка и наличия выгорания с поправками на малые параметры β и γ :

$$\delta^* = 2(1 + \beta)(1 + 2,4\gamma^{\frac{2}{3}}) \quad (2.23)$$

При конкретной геометрии и условиях теплообмена можно рассчитать числовое значение δ^* , поэтому в данной задаче оно не является параметром. Чтобы получить масштабную температуру T_* надо решить трансцендентное уравнение:

$$\frac{Qk_0Er_1^2}{\lambda_1RT_*^2} e^{-\frac{E}{RT_*}} = 2(1 + \beta)(1 + 2,4\gamma^{\frac{2}{3}}) \quad (2.24)$$

После подстановки безразмерных переменных и параметров система уравнений (2.1)-(2.9) принимает вид:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} \right) + \frac{1}{\gamma} \frac{d\eta}{d\tau} + q \quad (0 < \xi < 1) \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = b_{21}\psi_{12} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} \right) + \psi_{12}mq \quad (1 < \xi < d_2) \quad (2.26)$$

$$\frac{\partial \theta_3}{\partial \tau} = b_{31}\psi_{13} \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \theta_3}{\partial \xi} \right) \quad (d_2 < \xi < d_3) \quad (2.27)$$

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \delta^* \gamma (1 - \eta) e^{\frac{\theta_1}{1+\beta\theta_1}} \quad (2.28)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0: \theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_0, \eta = 0 \quad (2.29)$$

Граничные условия:

$$\xi = 0: \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = 0 \quad (2.30)$$

$$\xi = 1: \theta_1 = \theta_2, \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = b_{21} \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} \quad (2.31)$$

$$\xi = d_2: \theta_2 = \theta_3, \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} = b_{32} \frac{\partial \theta_3}{\partial \xi} \quad (2.32)$$

$$\xi = d_3: \frac{\partial \theta_3}{\partial \xi} = -\frac{Bi}{d_3}(\theta_3 - \theta_0), \quad (2.33)$$

а коэффициенты при производных равны:

$$b_{21} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad b_{31} = \frac{\lambda_3}{\lambda_1}, \quad b_{32} = \frac{\lambda_3}{\lambda_2} \quad (2.34)$$

$$\psi_{12} = \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2}, \quad \psi_{13} = \frac{c_1 \rho_1}{c_3 \rho_3} \quad (2.35)$$

$$d_2 = \frac{r_2}{r_1}, \quad d_3 = \frac{r_3}{r_1} \quad (2.36)$$

Параметр q отражает специфику данной задачи (динамический аналог критерия Франк-Каменецкого) и представляет собой безразмерную мощность электрического тепловыделения в единице объема реакционной среды:

$$q = \frac{U^2 r_1^2 E}{\varphi_1 L^2 \lambda_1 R T_*^2} = \frac{q_1 r_1^2}{\gamma Q a_1} \quad (2.37)$$

Для ЭТВ задачами являются определение критической мощности q^* и выявление различных режимов воспламенения при $q > q^*$ в зависимости от значений основных параметров.

Из уравнения (2.28) следует, что химический источник тепла в силу экспоненциальной зависимости быстро убывает с уменьшением θ_l от нуля до θ_0 . Если подставить $\eta=1$, то новая система будет описывать инертный нагрев образца и со временем установится стационарный профиль температуры с максимумом на оси образца. На максимальную температуру при фиксированном q будет влиять параметр Bi , чем больше Bi , тем меньше максимальная температура.

2.2. Критические условия

Решение системы (2.25)-(2.33) проводили численным методом при варьировании параметров m и q . В таблице 2.1 представлены значения используемых безразмерных переменных и параметров. По формуле (2.23) рассчитано значение $\delta^*=2,537$.

Таблица. 2.1. Безразмерные переменные и параметры.

Параметр	θ_0	β	γ	Bi	b_{21}	b_{31}	ψ_{12}	ψ_{13}	d_2	d_3	$\Delta\tau$
Значение	-10	0,03	0,03	0,05	2	20	1	1	3	4	0,001

На рис. 2.2 показан переход от спокойного протекания реакции к тепловому взрыву при изменении мощности электрического тепловыделения q по кривым зависимости температуры и глубины превращения на оси образца от времени в безразмерных координатах. На начальной стадии идет инертный нагрев и глубина превращения близка к нулю. При увеличении температуры включается химический источник тепла, и глубина превращения начинает расти тем быстрее, чем больше q . В подкритическом или подвзрывном режиме (кривые 4) мощность химического источника тепла невелика, реакция идет медленно, выделяющееся от реакции тепло не приводит к заметному разогреву относительно профиля температур при инертном нагреве. Полное превращение происходит при больших временах и температуре, близкой к температуре стационарного инертного нагрева.

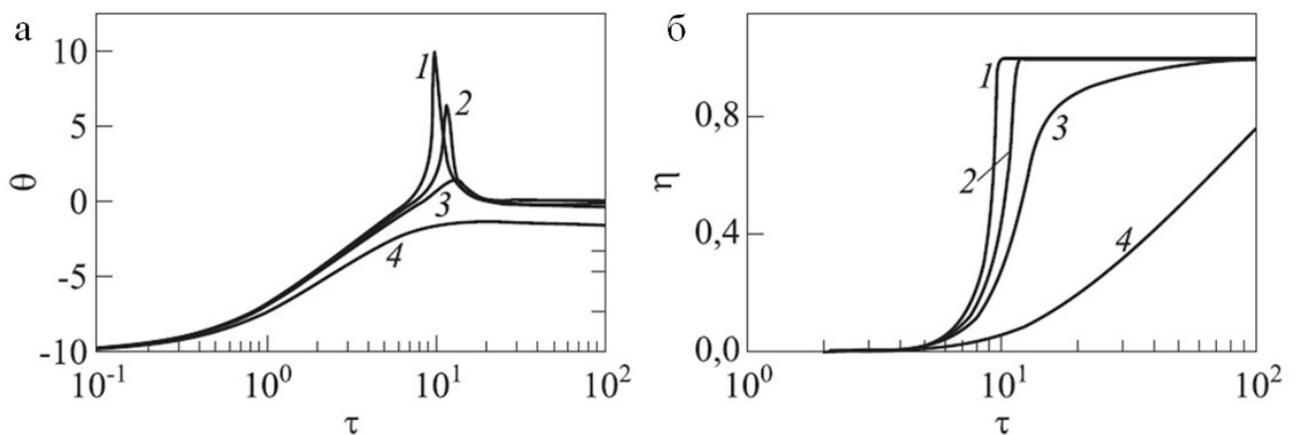


Рис. 2.2. Временные зависимости безразмерной температуры (а) и глубины превращения (б) на оси образца при различных значениях безразмерной электрической мощности q : 1) 2,4; 2) 2,35; 3) 2,3; 4) 2,0. $m=2$, $Bi=0,2$.

С ростом q на температурных кривых появляется максимум (кривая 3), связанный с разогревом относительно профиля температур инертного нагрева. Наличие максимума обусловлено влиянием на мощность химического источника тепла двух конкурирующих факторов: ускорением реакции с ростом температуры и замедлением ее с увеличением глубины превращения. Чем больше q , тем раньше подключается химический источник тепла и выше пик температуры на оси образца (кривые 1 и 2). Таким образом, нет четкой границы между спокойным

протеканием реакции и тепловым взрывом, переход от одного режима к другому осуществляется непрерывно в узкой области изменения параметра q [201].

2.3. Тепловые режимы

Пространственно-временное развитие электротеплового взрыва протекает по-разному в зависимости от величины безразмерной электрической мощности q и соотношения удельных электрических сопротивлений реакционного образца и окружающей среды m . Возможны различные тепловые режимы.

Режим воспламенения

Рассмотрим сначала случай, когда электропроводности образца и окружающей среды равны. На рис. 2.3 показано изменение температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) в ходе ЭТВ при $m=1$ и $q=100$. Видно, что от момента включения электрического источника при $\tau=0$ до момента начала теплового взрыва при $\tau=0,13$ температуры увеличивались с одинаковой скоростью.

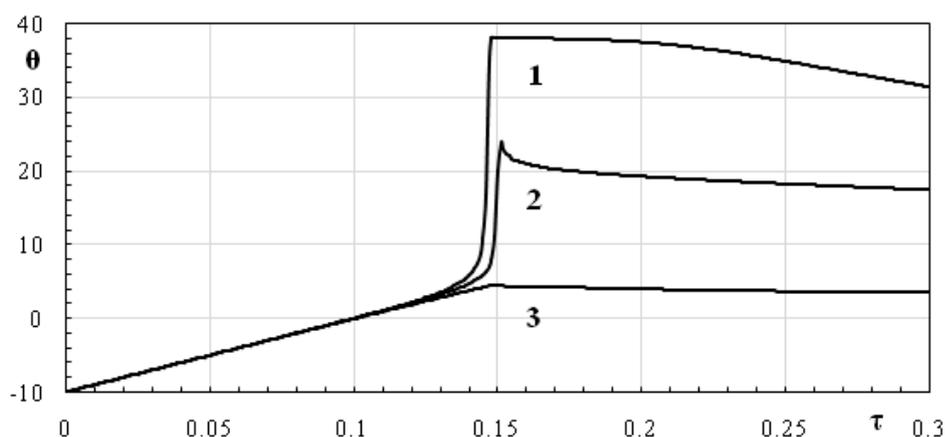


Рис. 2.3. Временные зависимости безразмерных температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) при ЭТВ ($m=1$; $q=100$).

На рис. 2.4 представлены расчетные профили температуры (а) и глубины превращения (б) в образце и окружающей среде в различные моменты времени ($\xi=0$ – координата оси образца; $\xi=1$ – координата границы между реакционной и инертной средами; $\xi=3$ – координата границы между инертной средой и

оболочкой; $\xi=4$ – координата границы между оболочкой и атмосферой). Видно, что в образце практически отсутствует распределение температуры и глубины превращения за исключением приповерхностного слоя. Этот случай соответствует режиму объемного воспламенения образца.

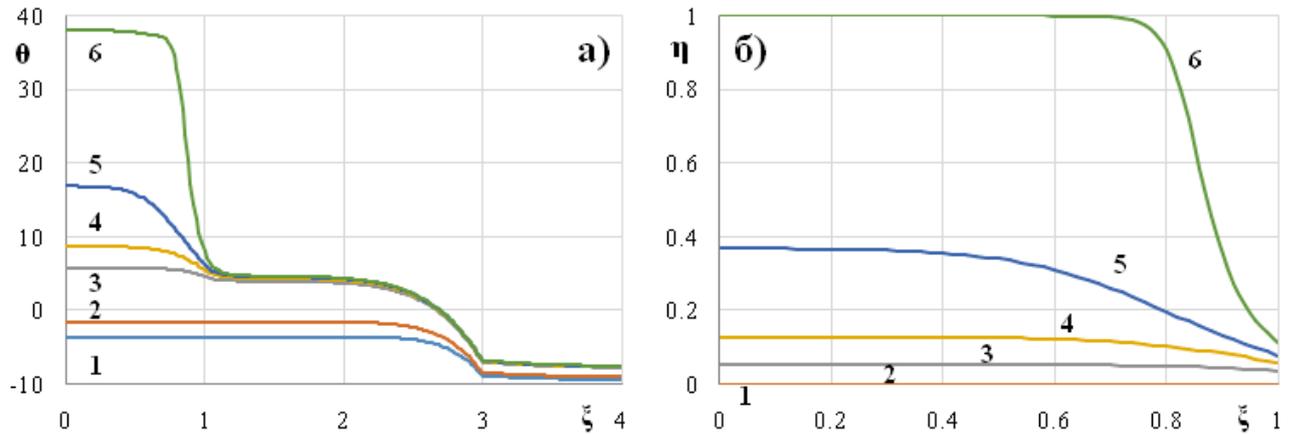


Рис. 2.4. Профили безразмерной температуры (а) и глубины превращения в образце (б) при ЭТВ ($m=1$; $q=100$) в различные моменты времени τ : 1) 0,065; 2) 0,085; 3) 0,140; 4) 0,144; 5) 0,146; 6) 0,148.

При $m < 1$ мощность электрического тепловыделения в образце больше мощности электрического тепловыделения в окружающей среде, поэтому в процессе инертного нагрева температура монотонно убывает от оси образца до внешней оболочки и воспламенение всегда происходит на оси образца.

При $m > 1$ мощность электрического тепловыделения в окружающей среде больше мощности электрического тепловыделения в образце, в результате чего в ходе инертного нагрева температура на оси отстает от температуры на поверхности образца. Физическая картина развития ЭТВ при $m > 1$ аналогична физической картине развития теплового взрыва при линейном нагреве.

На рис. 2.5 показано изменение температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) в ходе ЭТВ при $m=2$ и $q=2,4$. При значениях электрической мощности, близких к критической, прогрев на стадии инертного нагрева происходит почти одновременно (температуры сред слабо отличаются).

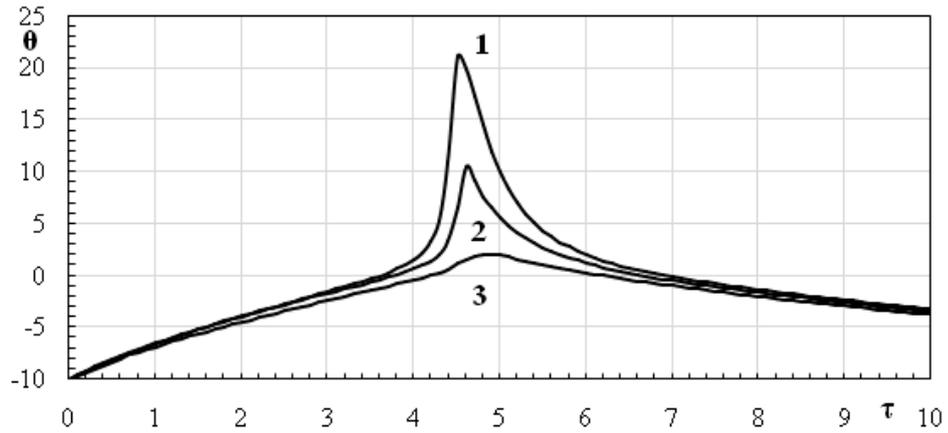


Рис. 2.5. Временные зависимости безразмерных температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) при ЭТВ ($m=2$ и $q=2,4$).

Когда тепловыделение от реакции становится заметным, температура и глубина превращения на оси образца увеличиваются с большой скоростью и достигают максимума раньше, чем на поверхности (рис. 2.6). Этот случай соответствует режиму воспламенения на оси.

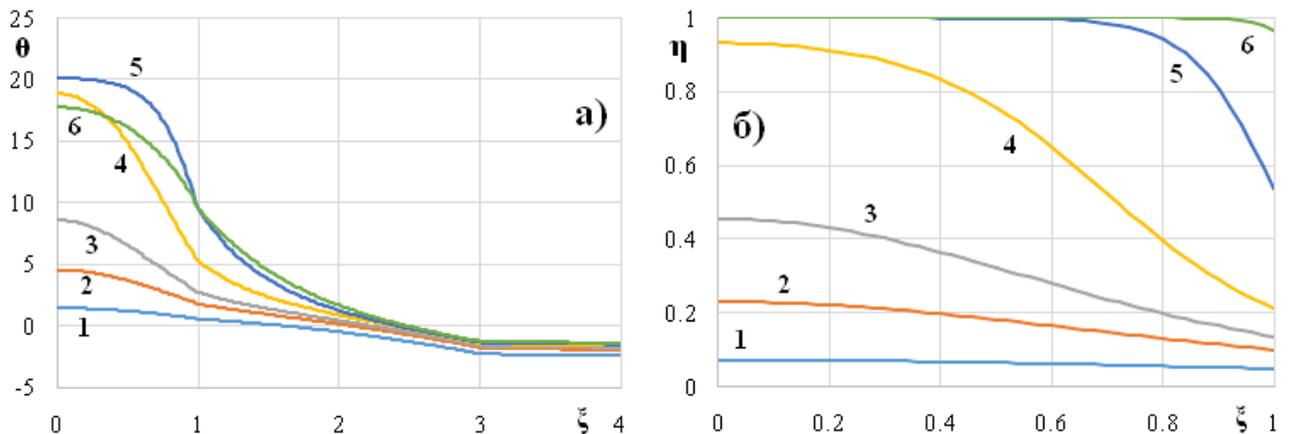


Рис. 2.6. Профили безразмерной температуры (а) и глубины превращения в образце (б) при ЭТВ ($m=2$; $q=2,4$) в различные моменты времени τ : 1) 4,0; 2) 4,2; 3) 4,3; 4) 4,4; 5) 4,5; 6) 4,6.

На рис. 2.7 показано изменение температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) в ходе ЭТВ при $m=2$ и $q=20$. С увеличением электрической мощности на стадии инертного нагрева температура на оси образца увеличивается с меньшей скоростью, чем в окружающей среде.

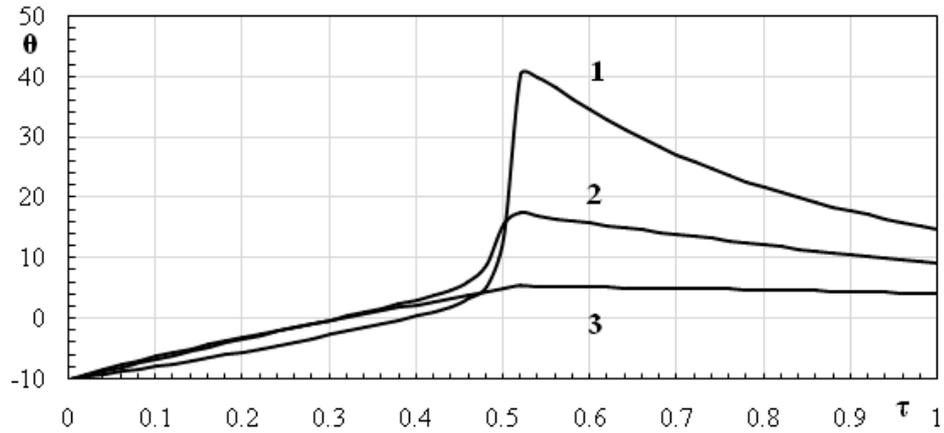


Рис. 2.7. Временные зависимости безразмерных температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) при ЭТВ ($m=2$ и $q=20$).

Близлежащие к поверхности образца слои нагреваются быстрее и реагируют на большую глубину, чем на оси (рис. 2.8). Поскольку химический источник тепла значительно сильнее электрического источника, то максимум температуры переходит из окружающей среды в образец. Возникает ситуация, когда максимумы температуры и глубины превращения возникают между осью и поверхностью образца.

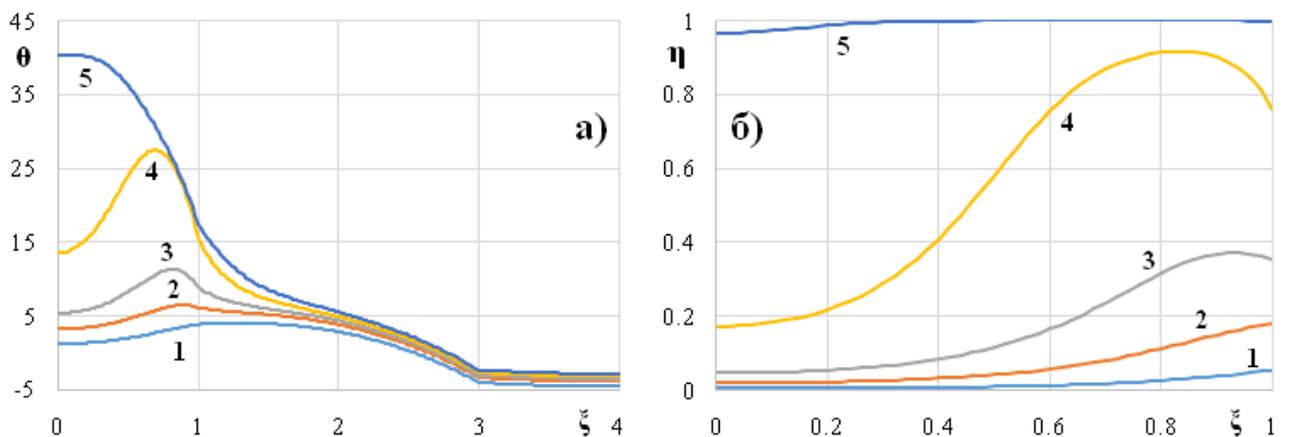


Рис. 2.8. Профили безразмерной температуры (а) и глубины превращения в образце (б) при ЭТВ ($m=2$; $q=20$) в различные моменты времени τ :
1) 0,34; 2) 0,40; 3) 0,44; 4) 0,50; 5) 0,52.

Чем больше q , тем дальше от оси происходит воспламенение. Другими словами, происходит переход от режима воспламенения к режиму зажигания.

Режим зажигания на поверхности

На рис. 2.9 показано изменение температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) в ходе ЭТВ при $m=10$ и $q=10$. При больших значениях электрической мощности в ходе инертного нагрева разница температур между образцом и окружающей средой увеличивается.

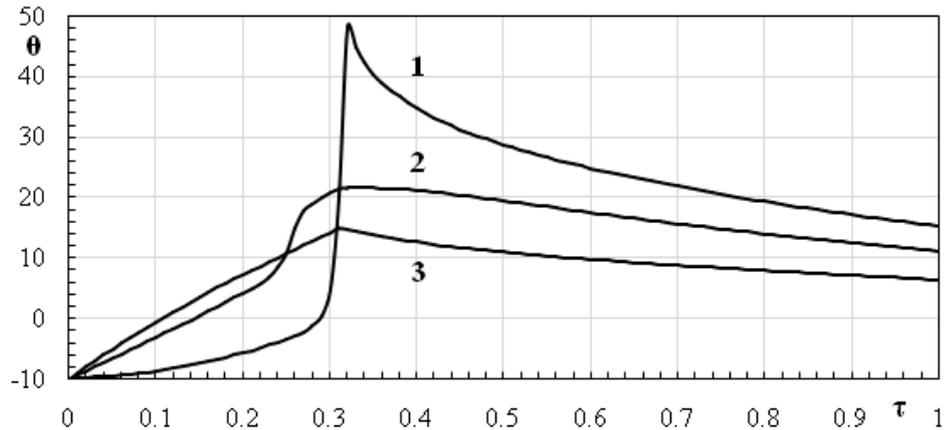


Рис. 2.9. Временные зависимости безразмерных температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) при ЭТВ ($m=10$ и $q=10$).

Это приводит к тому, что максимум температуры возникает в окружающей среде и перемещается к оси образца (рис. 2.8а). При тепловом взрыве образуется фронт глубины превращения, который движется от поверхности образца к его оси до полного завершения реакции (рис. 2.8б).

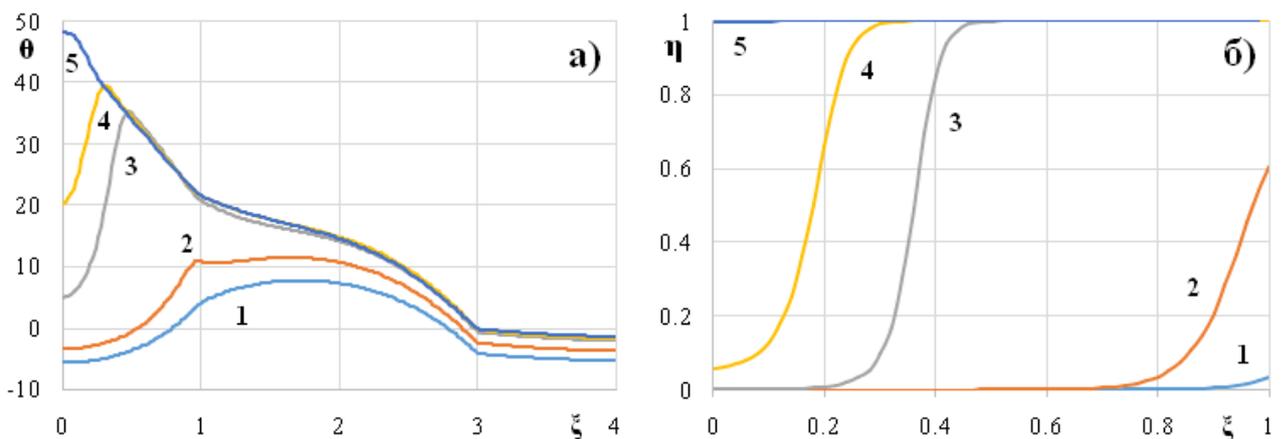


Рис. 2.10. Профили безразмерной температуры (а) и глубины превращения в образце (б) при ЭТВ ($m=10$; $q=10$) в различные моменты времени τ :

1) 0,020; 2) 0,025; 3) 0,030; 4) 0,031; 5) 0,032.

При очень больших значениях q при воспламенении глубина превращения на поверхности образца близка к 100 %, в то время как в центре образца она равна 0 %. Распределения температуры и глубины превращения в этом случае соответствуют режиму зажигания на поверхности образца.

Режим прямого нагрева

Рассмотрим случай, когда образец окружен диэлектрической средой. На рис. 2.11 показано изменение температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) в ходе ЭТВ при $m=0$ и $q=40$. При этом электрический нагрев кольцевого слоя отсутствует. В течение стадий инертного нагрева и теплового взрыва температура на оси образца выше, чем на его поверхности и в кольцевом слое.

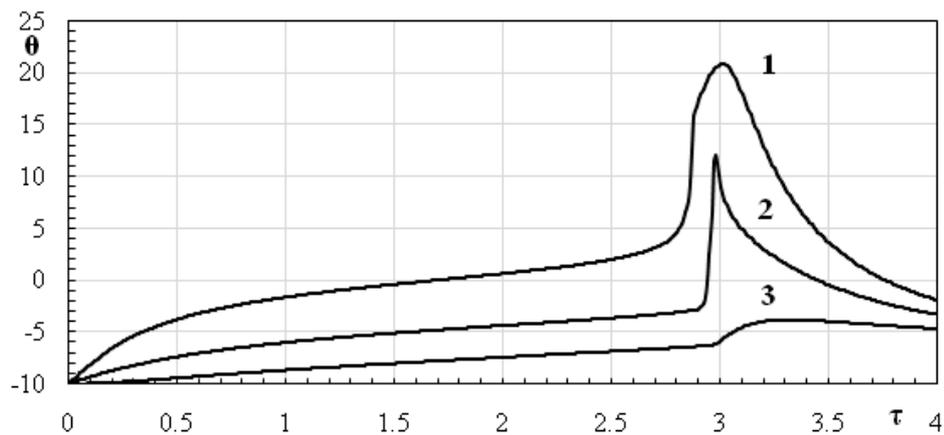


Рис. 2.11. Временные зависимости безразмерных температур на оси образца (1), в кольцевом слое (2) и в оболочке (3) при ЭТВ ($m=0$ и $q=40$).

На рис. 2.12 представлены расчетные профили температуры (а) и глубины превращения в образце (б) в различные моменты времени. При воспламенении возникает температурное плато (рис. 2.12а), а реакционная зона охватывает только околоосевую область, в то время как во внешних областях глубина превращения близка к нулю. При тепловом взрыве образуется фронт глубины превращения, который движется от оси образца к его поверхности до полного завершения реакции (рис. 2.12б).

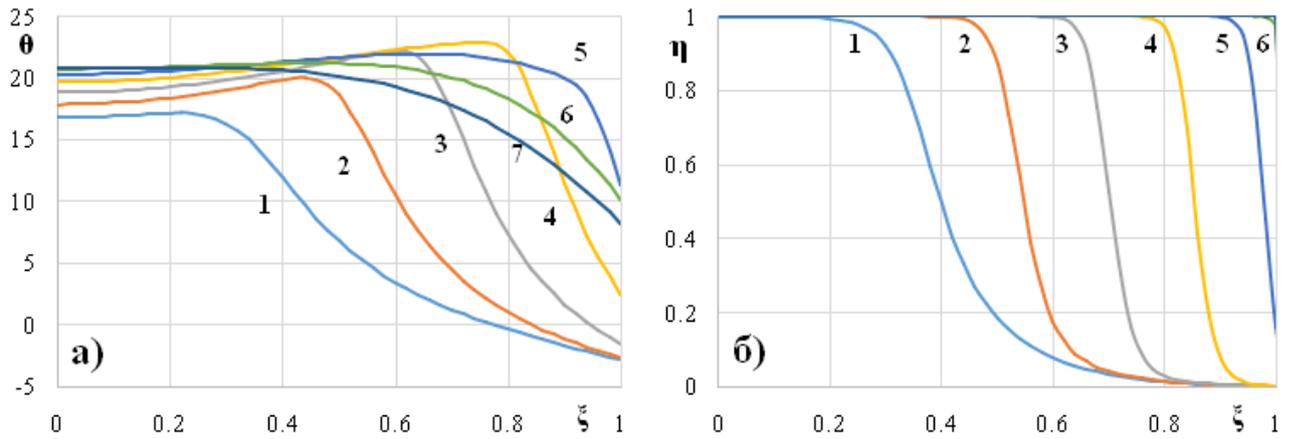


Рис. 2.12. Профили безразмерной температуры (а) и глубины превращения в образце (б) при ЭТВ ($m=0$; $q=40$) в различные моменты времени τ : 1) 2,89; 2) 2,91; 3) 2,93; 4) 2,95; 5) 2,97, 6) 2,99; 7) 3,01.

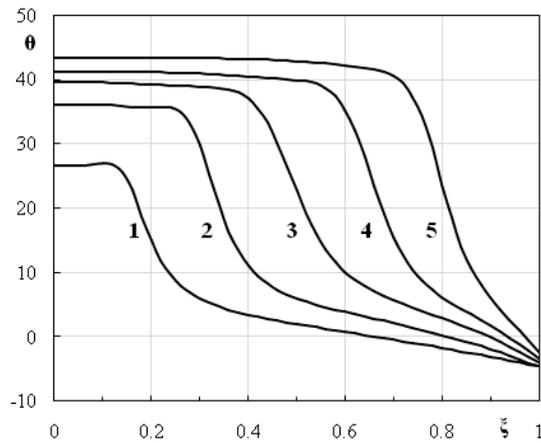


Рис. 2.13. Температурные профили в образце при воспламенении, полученные при q : 1) 60; 2) 150; 3) 300; 4) 500; 5) 1000.

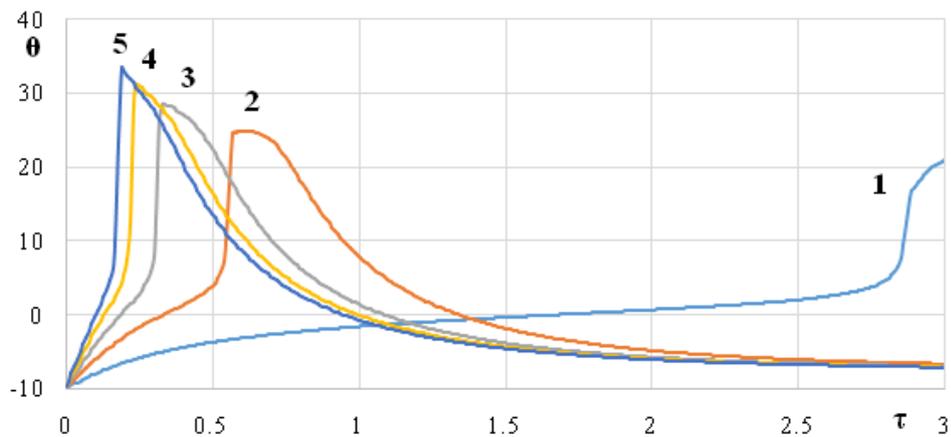


Рис. 2.14. Временные зависимости безразмерных температур на оси образца при различных значениях электрической мощности q : 1) 20; 2) 40; 3) 60; 4) 80; 5) 100.

С увеличением электрической мощности температурное плато при воспламенении расширяется на большую часть сечения образца (рис. 2.13), время от начала нагрева до достижения максимальной температуры уменьшается, а максимальная температура ЭТВ увеличивается (рис. 2.14).

Адиабатический режим

В отсутствие теплообмена с кольцевым слоем реализуется режим Семенова-Тодеса, и все точки образца имеют одинаковую температуру. На рис. 2.15 показаны температурные профили в образце при воспламенении, полученные при $q=60$ и $q=1000$ с учетом теплообмена и без учета теплообмена. При больших значениях электрической мощности q в условиях теплообмена реализуется режим близкий к адиабатическому (кривые 3 и 4), а температура на оси образца равна адиабатической температуре.

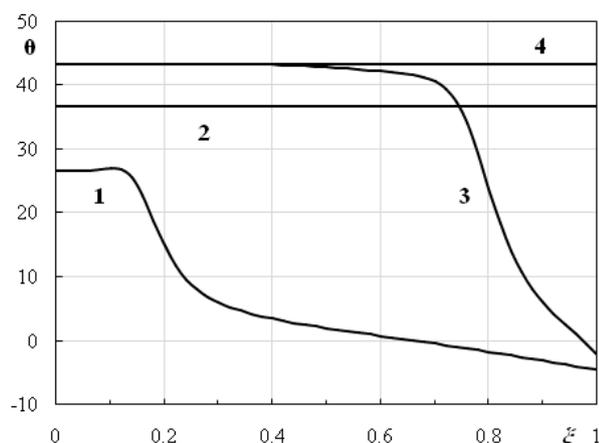


Рис. 2.15. Температурные профили в образце при воспламенении, полученные при $q=60$ (1, 2) и $q=1000$ (3, 4) с учетом теплообмена (1, 3) и без учета теплообмена между образцом и средой (2, 4).

В этих условиях, становится возможным выделить вклад тепла от химического источника и оценить кинетические параметры химической реакции. Представленные результаты имеют большое практическое значение в анализе экспериментальных термограмм ЭТВ, направленных на выяснение кинетических параметров высокотемпературных реакций.

Выводы к главе 2

1. Разработана одномерная математическая модель электротеплового взрыва цилиндрического реакционного образца в электропроводной и диэлектрической средах. Рассчитаны температурные и концентрационные профили для реакции первого порядка в образце и окружающей инертной среде в зависимости от объемной мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений образца и окружающей среды.
2. Определены критические условия электротеплового взрыва, при которых химическое тепловыделение оказывает существенное влияние на температурные профили. Показано, что для соотношения удельных электросопротивлений реакционной и окружающей сред $m=2$ и безразмерной электрической мощности $q=2$ реализуется подкритический режим. Превращение в подкритическом режиме происходит медленно при температуре, близкой к температуре стационарного инертного нагрева. Показано, что при $2,3 \leq q \leq 2,4$ реализуется тепловой взрыв с воспламенением на оси образца. Переход от режима спокойного протекания реакции к тепловому взрыву происходит непрерывно в зависимости от электрической мощности.
3. Теоретически изучено влияние электрической мощности и соотношения удельных электросопротивлений реакционной и окружающей сред на режимы электротеплового взрыва. Показано, что для соотношения удельных электросопротивлений реакционной и окружающей сред $m=10$ и безразмерной электрической мощности $q=10$ реализуется режим зажигания на поверхности образца. Если удельное электросопротивление реакционной смеси больше, чем окружающей среды, то с увеличением q координата точки срыва теплового равновесия перемещается от оси к поверхности образца и происходит переход от режима воспламенения к режиму зажигания.
4. Показано, что если удельное электросопротивление реакционной смеси меньше или равно удельному электросопротивлению окружающей среды, то

при тепловом взрыве всегда реализуется режим воспламенения на оси образца.

5. Установлено, что при больших значениях электрической мощности, когда реакционный образец окружен диэлектрической инертной средой, реализуется режим близкий к адиабатическому. Полученный результат имеет большое практическое значение, так как позволяет выделить вклад тепла от химической реакции и определить кинетические параметры взаимодействия.

Глава 3. Экспериментальная методика электротеплового взрыва в условиях квазиизостатического сжатия

В третьей главе представлена экспериментальная методика исследования режимов и макрокинетических закономерностей ЭТВ в гетерогенных конденсированных системах в условиях квазиизостатического сжатия, включающая регистрацию тепловых и электрических параметров.

Экспериментальная диагностика горения и взрыва имеет свои особенности, связанные с измерением возникающих и быстро распространяющихся фронтов высоких температур и давлений. Основное требование к методикам экспериментального исследования процессов теплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах заключается в четкой фиксации (с воспроизводимостью от опыта к опыту) основных величин, определяющих протекание процесса: условий теплообмена и температуры окружающей среды, давления, формы, размеров и плотности образца.

Перспективным является изучение теплового взрыва при сочетании химического превращения и физических воздействий. В диссертации предложена методика осуществления электротеплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах в условиях квазиизостатического сжатия. Новизна методики заключается в проведении ЭТВ под давлением и основана на зависимости электрического сопротивления порошковой смеси от давления.

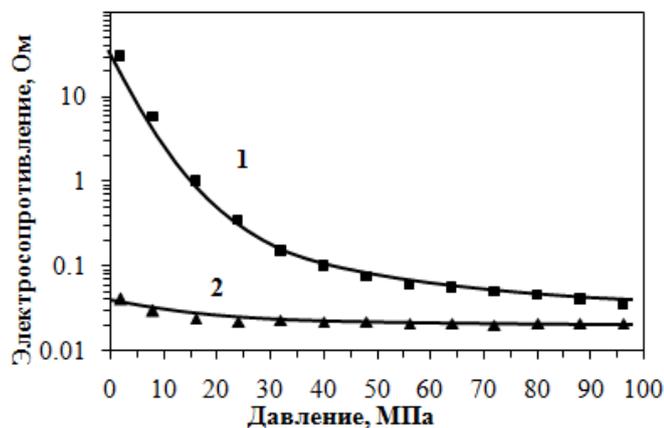


Рис. 3.1. Зависимости электрического сопротивления порошковой смеси титан-сажа (1) и порошка карбида титана (2) от давления.

На рис. 3.1 представлены зависимости электрического сопротивления порошковой смеси титана с сажей и порошка карбида титана от давления. Видно, что с увеличением давления от 1 до 100 МПа электрическое сопротивление может уменьшаться на несколько порядков.

При проведении электротеплового взрыва спрессованный из гетерогенной конденсированной смеси образец помещали в реакционную пресс-форму в окружении порошковой среды и нагревали джоулевым теплом в условиях квазиизостатического сжатия согласно способу изостатического прессования керамических и огнеупорных изделий [202-204]. Порошковая среда обеспечивала передачу давления к образцу и удаление примесного газа, выделяющегося в ходе экзотермического взаимодействия (рис. 3.2).

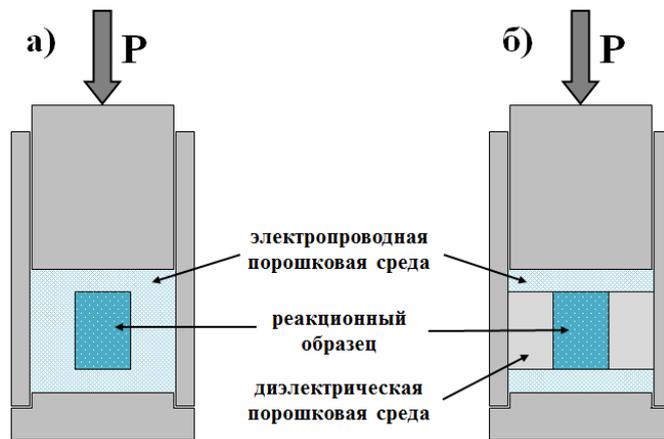


Рис. 3.2. Схемы проведения электротеплового взрыва в условиях квазиизостатического сжатия: а) образец окружен электропроводной порошковой средой; б) образец окружен диэлектрической порошковой средой.

На основе математической модели и рассчитанных тепловых режимов ЭТВ в «Главе 2», предложено две схемы проведения ЭТВ образца в электропроводной (рис. 3.2а) и диэлектрической средах (рис. 3.2б). С помощью давления можно управлять электрическими сопротивлениями образца и окружающей среды для стабильного осуществления экзотермического взаимодействия в процессе ЭТВ.

Использование сжатия позволило проводить эксперименты без предварительной термической обработки и получить более полную кинетическую информацию о быстропротекающем высокотемпературном взаимодействии в гетерогенных конденсированных системах, а также консолидировать конечный

продукт реакции. Таким образом, предложенный метод электротеплового взрыва под давлением является не только методом исследования макрокинетики, но и способом синтеза компактного продукта в одну технологическую стадию.

3.1. Электротепловой взрыв реакционного образца в электропроводной порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия

Явление электротеплового взрыва заключается в том, что к торцам реакционного образца подводится электрическое напряжение, в результате чего по нему протекает электрический ток. Образец нагревается джоулевым теплом до температуры, при которой становится заметной химическая реакция. Ее тепловое ускорение приводит к тепловому взрыву.

На рис. 3.3 представлена схема экспериментальной установки для проведения электротеплового взрыва реакционного образца в электропроводной порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия. В нее входят: реакционная пресс-форма (внутренний диаметр $d=32$ мм, площадь сечения $S\approx 8$ см², высота $h=100$ мм) с внутренней диэлектрической футеровкой, пневматический пресс с усилием до 8 т, электрический трансформатор тока мощностью 60 кВт, тиристорный регулятор электрической мощности и система регистрации электрических параметров процесса, которая включает термопары, измерительную шину, аналого-цифровой преобразователь (плата L-Card L-783) и компьютер. Трансформатор электрического тока гальванически подключен к пуансону и основанию пресс-формы. Сигналы термопар усиливали усилителем сигнала У7-1, измеряли цифровым вольтметром В7/40 и записывали в память компьютера.

Внутренняя футеровка пресс-формы толщиной 3 мм выполнена из корунда (оксид алюминия Al_2O_3), что обусловлено его высокими диэлектрическими и физико-механическими характеристиками, которые сохраняются при высоких температурах. В качестве электропроводной среды использовали порошок карбида титана (TiC) с размером частиц менее 100 мкм. Высокие значения электропроводности ($6,1 \cdot 10^{-7}$ Ом/м), тугоплавкости (3200°C) и модуля упругости

(460 ГПа) позволили использовать его в качестве нагревательного элемента, обеспечивающего равномерный нагрев.

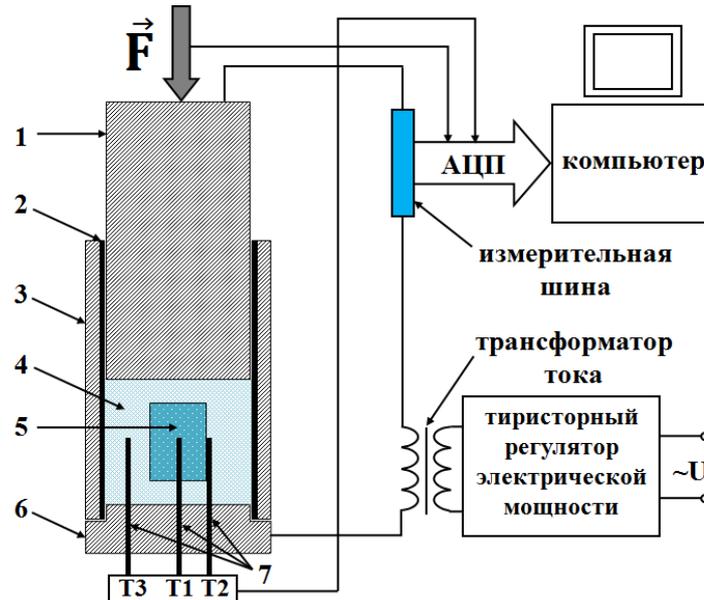


Рис. 3.3. Схема проведения ЭТВ образца в электропроводной порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия: 1) пуансон; 2) диэлектрическая футеровка; 3) корпус пресс-формы; 4) электропроводная порошковая среда; 5) реакционный образец; 6) основание пресс-формы; 7) термопары.

Давление пневматического пресса на пуансон устанавливали в интервале от 1 до 100 МПа до включения электрического источника и поддерживали постоянным в ходе эксперимента. При включении источника электрического напряжения промышленной частоты образец и окружающая его электропроводная среда нагревались джоулевым теплом. Действующее значение электрического напряжения также поддерживалось постоянным. В ходе ЭТВ измеряли значения электрического тока и напряжения. Термоэлектрическим методом измеряли температуры в центре образца (T_1), на боковой поверхности образца (T_2) и в окружающей электропроводной среде (T_3) [205].

Описанная схема проведения электротеплового взрыва образца в электропроводной порошковой среде может использоваться для проведения теплового взрыва неэлектропроводных смесей, позволяет определить параметры ЭТВ и градиент температур в пресс-форме и образце. На практике осуществление нагрева равномерного по объему образца реализуется не всегда. Поэтому для

корректной макрокинетической обработки экспериментальных данных, необходимо установить тепловые режимы экзотермического взаимодействия образца и сравнить их с полученными режимами при моделировании ЭТВ в электропроводной среде. Иначе параметры взаимодействия могут соответствовать режиму распространения волны горения.

3.2. Электротепловой взрыв реакционного образца в диэлектрической порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия

На рис. 3.4 представлена схема экспериментальной установки для проведения электротеплового взрыва реакционного образца в диэлектрической порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия. В качестве диэлектрической среды использовали речной кварцевый песок (диоксид кремния SiO_2) с размером частиц менее 500 мкм. На торцы образца помещали слои порошка карбида титана для установления гальванической связи образца с пуансоном и основанием пресс-формы, а также для защиты их от воздействия высокой температуры.

Отличие второй схемы от первой состоит в том, что электрический ток полностью протекает через образец. При этом джоулево тепло выделяется только в образце, и всегда реализуется режим воспламенения на оси. Влияние теплоотвода в окружающую среду было существенно уменьшено, т.к. кварцевый песок является хорошим теплоизолятором и имеет меньшую теплопроводность ($\lambda(\text{SiO}_2) \sim 1$ Вт/м·град) по сравнению с порошком карбида титана ($\lambda(\text{TiC}) \sim 10$ Вт/м·град).

Термоэлектрическим методом регистрировали температуру в центре образца, а также электрические параметры процесса: ток и напряжение, по которым вычисляли электрическое сопротивление образца. Сопротивление слоев карбида титана не оказывало существенного влияния на вычисляемые значения, т.к. толщина слоя была мала. Вторая схема позволяет определить параметры ЭТВ, провести экспериментальную диагностику путем сопоставления тепловых и

электрических параметров и определить параметры взаимодействия в гетерогенной конденсированной смеси.

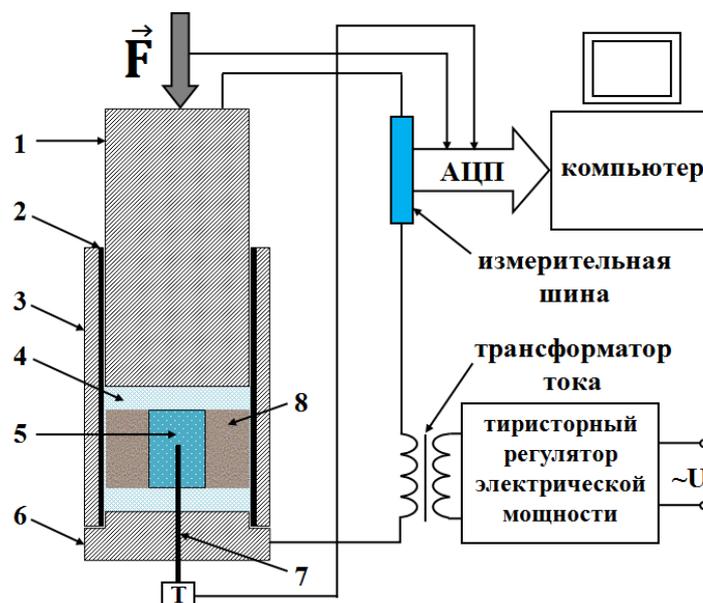


Рис. 3.4. Схема проведения ЭТВ образца в диэлектрической порошковой среде в условиях квазиизостатического сжатия: 1) пуансон; 2) диэлектрическая футеровка; 3) корпус пресс-формы; 4) электропроводная порошковая среда; 5) реакционный образец; 6) основание пресс-формы; 7) термопара; 8) диэлектрическая порошковая среда.

3.3. Измеряемые параметры и исходные материалы

Электрические параметры

Измерение электрических параметров ЭТВ осуществляется практически безинерционно, так как высокая скорость их измерения определяется быстродействием используемых современных электронных измерительных приборов. На рис. 3.5 представлены осциллограммы электротеплового взрыва при включении электрического напряжения.

Действующие значения напряжения U_0 и тока I_0 вычисляли по формулам:

$$U_d(t) = \sqrt{\nu \int_t^{t+\frac{1}{\nu}} U^2(t) dt}, \quad I_d(t) = \sqrt{\nu \int_t^{t+\frac{1}{\nu}} I^2(t) dt}, \quad (3.1)$$

где ν – частота электрического источника ($\nu=50$ Гц).

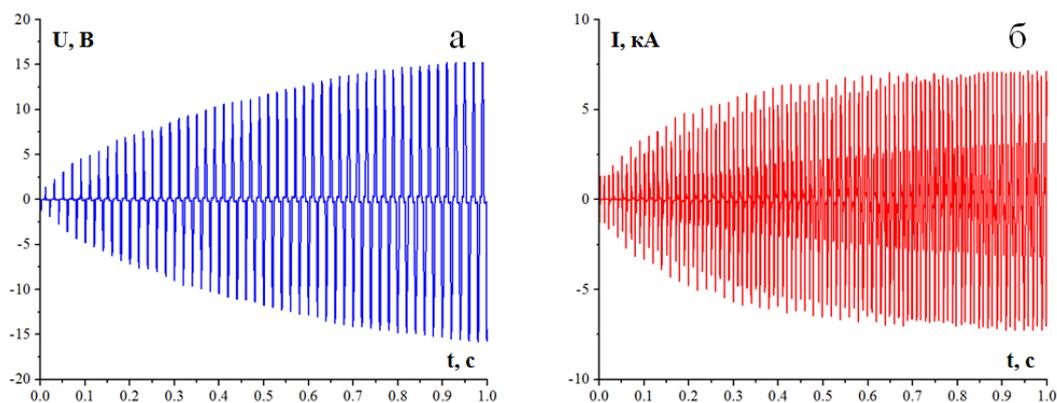


Рис. 3.5. Осциллограммы электротеплового взрыва:
а) электрическое напряжение; б) электрический ток.

На рис. 3.6 представлены зависимости действующих значений электрического напряжения и тока в ходе ЭТВ. Переходной режим до установления постоянного действующего значения длится менее 1 с и связан с характеристиками электрического источника. По полученным значениям электрических параметров по закону Ома определяли электрическое сопротивление образца $R(t)$. Обработка результатов и построение графиков производилась в компьютерных программах Mathcad и Origin.

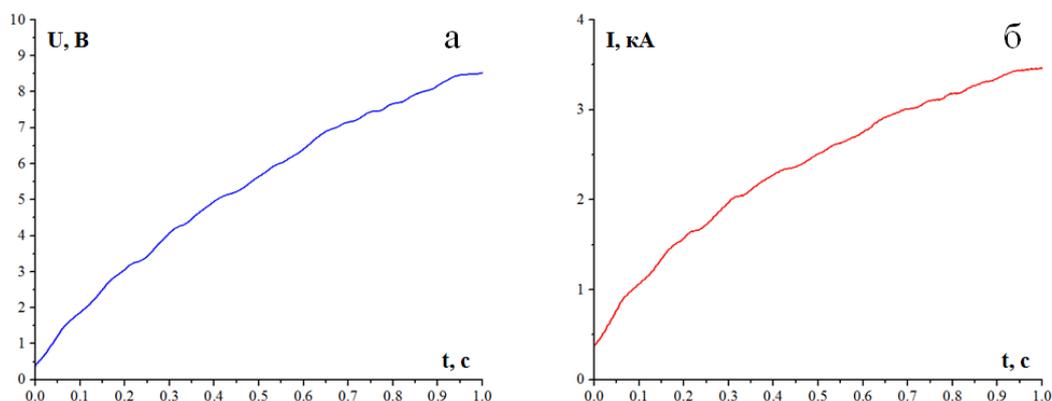


Рис. 3.6. Зависимости действующих значений электрического напряжения (а) и тока (б) в ходе ЭТВ.

Термопара

Термоэлектрический метод основан на использовании термопар. Он обладает такими характеристиками как простота и надежность, быстроедействие, стабильность, широкие пределы измеряемых температур, небольшая

погрешность. В экспериментах использовали вольфрам-рениевые термопары ВР-5/20, сваренные из проволок ВР-5 и ВР-20 диаметром $d=200$ мкм. Данные термопары применяются для измерения высоких температур [206]. Верхняя граница измеряемых температур ограничивается температурой плавления сплава вольфрама с рением ($\sim 3170^\circ\text{C}$) [207]. Точность измерения температуры $10\div 50$ К.

В таблице 3.1 представлены характеристики материала термопары.

Таблица. 3.1. Характеристики материала термопары ВР-5/20.

Материал	M , г/моль	λ , Вт/(см·К)	c , Дж/(моль·К)	ρ , г/см ³	a , см ² /с	τ , мс
W	183,85	1,63	24,27	19,25	0,64	0,156
Re	186,21	0,48	28,43	21,02	0,15	0,667

Измерение температуры осуществляется с инерцией, в отличие от электрических параметров, так как термопара должна прогреться до температуры объекта исследования. Постоянная времени термопары определяется по формуле:

$$\tau = \frac{r^2}{a} = \frac{d^2 c \rho}{4 \lambda M} \quad (3.2)$$

При подстановке значений из таблицы 3.1 в формулу (3.2) получаем значения для постоянной времени в диапазоне $0,15 < \tau < 0,67$ мс, т.е. $\tau < 1$ мс, что является хорошим показателем для процессов безгазового горения. В экспериментах с помощью цифро-аналогового преобразователя регистрировали показания термопар с частотой 10 кГц.

Важным параметром, также характеризующим термопару, является ее пространственное разрешение, определяемое формой и размером ее поперечного сечения (круглая, либо ленточная). Для используемых термопар минимальная разрешимая область измерения была не меньше диаметра проволоки (200 мкм), поэтому измерение температуры на контактах между частицами не представлялось возможным, а измеренная температура являлась средней температурой контактирующих с термопарой частиц смеси [208].

На рис. 3.7 представлена форма электрического сигнала, подаваемого на образец. Период сигнала равен $T=20$ мс. После каждой полуволны длительностью $\tau=5$ мс идет участок с нулевой амплитудой (паузой) такой же длительности. Если

тепло выделяется на контактах частиц смеси размером не больше диаметра термопары, то за время паузы между импульсами с учетом постоянной времени термопары, температура частиц выравнивается более чем на 99 %.

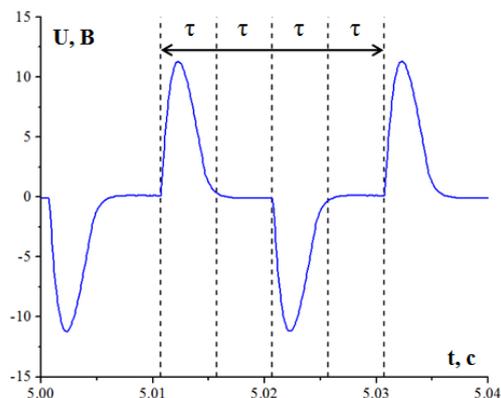


Рис. 3.7. Форма электрического сигнала.

Поскольку термопара находится внутри среды, через которую протекает переменный электрический ток большой плотности, то на ней возникают переменные электрические наводки. На рис. 3.8а показана осциллограмма термопарной записи, полученная в ходе ЭТВ. Поскольку термо-ЭДС не является знакопеременной величиной, то полезный сигнал и периодическая помеха легко разделяются. На рис. 3.8б показана осциллограмма после обработки сглаживанием в программе Mathcad. Перевод показаний термопары в значения температур проводился по градуировочной таблице.

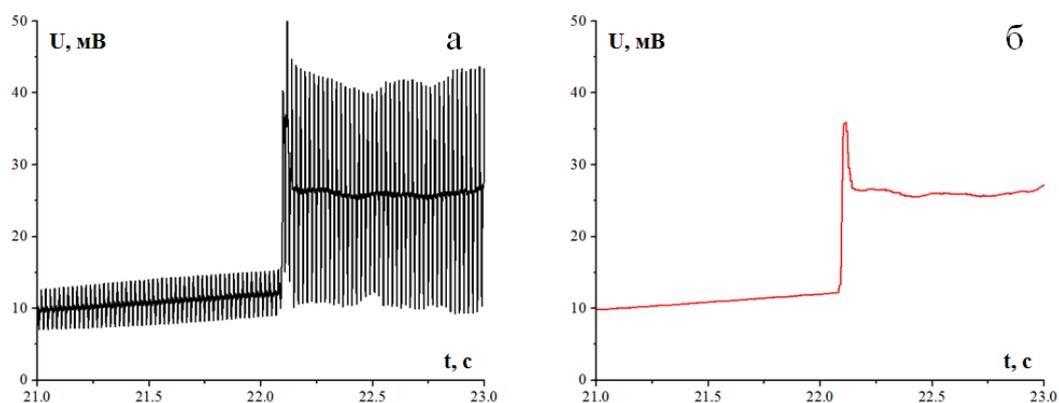


Рис. 3.8. Осциллограммы термопарной записи в ходе ЭТВ:
а) до обработки; б) после обработки на компьютере.

Объемную мощность тепловыделения при ЭТВ определяли из экспериментальных термограмм. Процедура включала нахождение экспериментальных значений скорости роста температуры $\frac{dT(t)}{dt}$ и расчет мощности тепловыделения q по формуле:

$$q(t) = c(T)\rho \frac{dT(t)}{dt}, \quad (3.3)$$

где $c(T)$ – зависимость теплоемкости продукта от температуры.

Характеристики реакционных образцов

Образцы представляли собой шихтовые заготовки цилиндрической формы диаметром $d=12$ мм (площадь сечения $S=1,13$ см²) и высотой $h=17$ мм, спрессованные давлением $P=130$ МПа из стехиометрической смеси порошков металла и неметалла до относительной плотности 0,55. В экспериментах использовали смеси титана с сажей, титана с графитом и тантала с сажей [209]. В таблице 3.2 представлены характеристики используемых реагентов.

Таблица 3.2. Характеристики исходных реагентов.

Порошок	Марка	Размер частиц, мкм
Титан	ПТМ	<45
Тантал	–	<10
Сажа (технический углерод)	П-804Т	0,2
Графит	–	<100

Перед экспериментом порошки металлов и неметаллов сушили в муфельной печи при температуре 150°C. Смешение порошков производили в шаровой мельнице или в фарфоровой ступке методом сухого смешения.

На рис. 3.9 представлены микрофотографии порошков титана, тантала, сажи и графита. Частицы титана и тантала имеют разветвленную дендритную форму. Форма частиц сажи близка к сферической. Частицы графита имеют слоистую структуру.

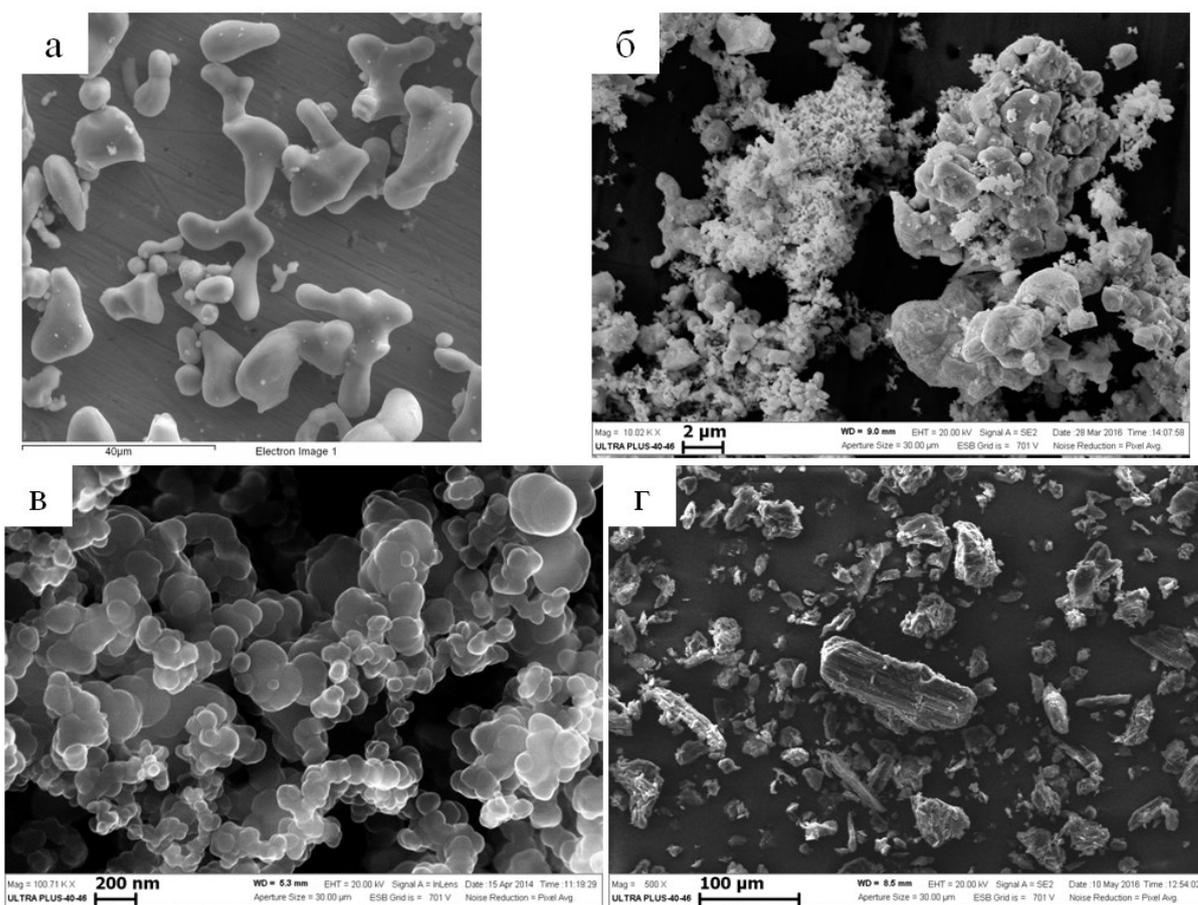


Рис. 3.9. Микрофотографии порошков титана (а), тантала (б), сажи (в) и графита (г).

На рис. 3.10 представлен график отражающий дисперсность порошка графита. Максимальная массовая доля частиц имеет размер 20 мкм и равна 12 %.

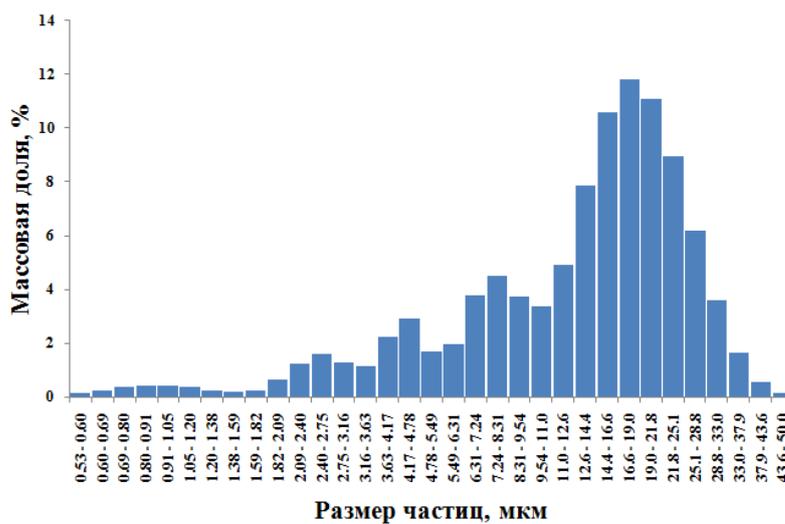


Рис. 3.10. Дисперсность порошка графита.

3.4. Методы исследования материалов

В исследованиях изучали фазовый состав, микроструктуру и физико-механические характеристики продуктов электротеплового взрыва. Для этого делали шлиф поверхности или скол образца.

Фазовый состав продуктов исследовали с помощью дифрактометра «ДРОН-3» с использованием монохроматического Cu-K_α излучения. Съемка дифрактограмм проводилась в интервале углов $2\theta=20\div 80$ градусов в режиме шагового сканирования с шагом съемки 0,2 градуса. Для каждой фазы характерен своим набор интенсивностей $I(hkl)$ и межплоскостных расстояний $d(hkl)$. При содержании в материале нескольких фаз дифрактограмма представляет собой наложение дифрактограмм отдельных фаз. Полученные дифрактограммы анализировали с использованием компьютерной программы Crystallographica Search Match и базы данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011).

Содержание углерода в образцах определяли методом химического анализа. Для определения массовой доли связанного углерода свободный углерод отделяли от общего путем растворения измельченной навески образца в растворе азотной и фтористоводородной кислот, взятых в соотношении 4:1, и сжигали не растворившийся углерод в потоке кислорода. Содержание образующегося при этом диоксида углерода измеряли кулонометрическим методом или ИК-излучения.

Для исследования микроструктуры продуктов применяли растровый электронный микроскоп с использованием автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 Oxford Instruments, который позволяет проводить локальный химический анализ.

Дисперсность порошков определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц «Микросайзер-201С».

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Методом Виккерса (HV) при помощи микротвердомера ПМТ-3 измеряли

микротвердость образцов в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 и ГОСТ 9450-76. Число твердости по Виккерсу HV рассчитывается как отношение нагрузки к площади поверхности пирамидального отпечатка или с помощью специальных переводных таблиц (ГОСТ 9450-76). Измерения проводились при нагрузках $P=50, 100, 150, 200$ г. Продолжительность выдержки индентора под нагрузкой составляла 10-15 секунд.

Выводы к главе 3

1. Разработана экспериментальная методика электротеплового взрыва в гетерогенных конденсированных системах в условиях квазиизостатического сжатия, включающая измерение тепловых и электрических параметров.
2. Показано, что давление оказывает существенное влияние на электрическое сопротивление реакционной смеси, а электротепловой взрыв под давлением позволит синтезировать компактный продукт в одну стадию.
3. Проведение электротеплового взрыва образца в электропроводной среде с измерением температур в центре образца, на боковой поверхности образца и в электропроводной среде, позволит определить параметры ЭТВ и режимы экзотермического взаимодействия образца.
4. Проведение электротеплового взрыва образца в диэлектрической среде с измерением температуры в центре образца и электрических параметров позволит определить параметры ЭТВ, провести экспериментальную диагностику на основе сопоставительного анализа тепловых и электрических параметров и определить параметры высокотемпературного взаимодействия в гетерогенной конденсированной смеси.

Глава 4. Электротепловой взрыв в системе титан–углерод

В четвертой главе представлены экспериментальные результаты исследования макрокинетики электротеплового взрыва в системе титан–углерод в условиях квазиизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида титана. Эксперименты проводились на порошковых смесях титана и сажи, титана и графита стехиометрического состава [210-215].

4.1. Режимы электротеплового взрыва смеси титан-сажа в электропроводной среде в условиях квазиизостатического сжатия

Закономерности и режимы ЭТВ

На рис. 4.1 представлены экспериментальные данные изменения электрического напряжения и тока, полученные в ходе ЭТВ смеси титана и сажи в электропроводной инертной среде из порошка карбида титана при давлении $P=24$ МПа. Видно, что электрические параметры практически не изменяются во времени.

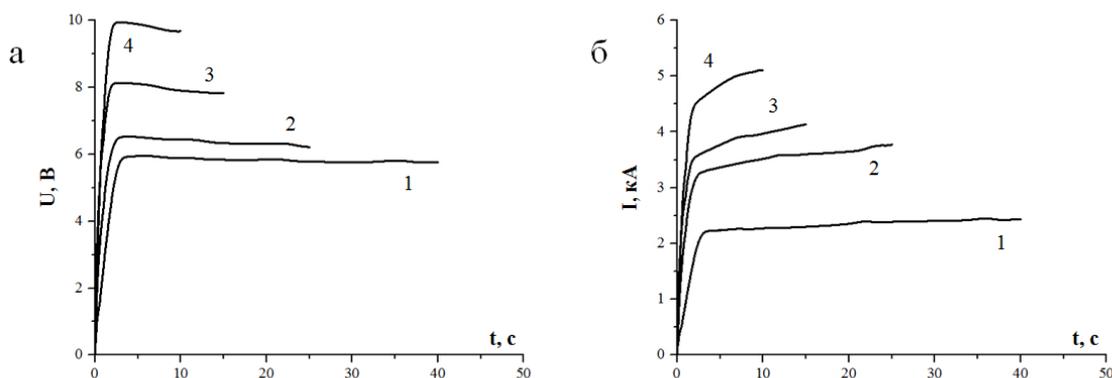


Рис. 4.1. Зависимости изменения электрического напряжения (а) и тока (б) в ходе ЭТВ смеси титан-сажа при $P=24$ МПа и напряжениях U : а) 6; б) 6,5; в) 8; г) 10 В.

При увеличении напряжения источника от 6 до 10 В максимальное значение электрического тока увеличивается от 2 до 5 кА, а средняя плотность тока от 250 до 625 А/см² (рис. 4.1б). На зависимостях электрических параметров отсутствуют

характерные точки, по которым можно определить момент воспламенения образца.

На рис. 4.2 представлены термограммы ЭТВ смеси титана и сажи, полученные при давлении $P=24$ МПа и различных электрических напряжениях. На начальной стадии нагрева температура в центре образца (кривые 1) увеличивается с меньшей скоростью, чем температуры на его поверхности (кривые 2) и в окружающей электропроводной среде (кривые 3). Это связано с неравномерным распределением плотности электрического тока, обусловленного различием электропроводностей смеси титана и сажи и порошка карбида титана. При дальнейшем нагреве температура в центре образца начинает увеличиваться с большей скоростью, чем на его поверхности и в окружающей электропроводной среде, что связано с выделением тепла при химической реакции титана с углеродом.

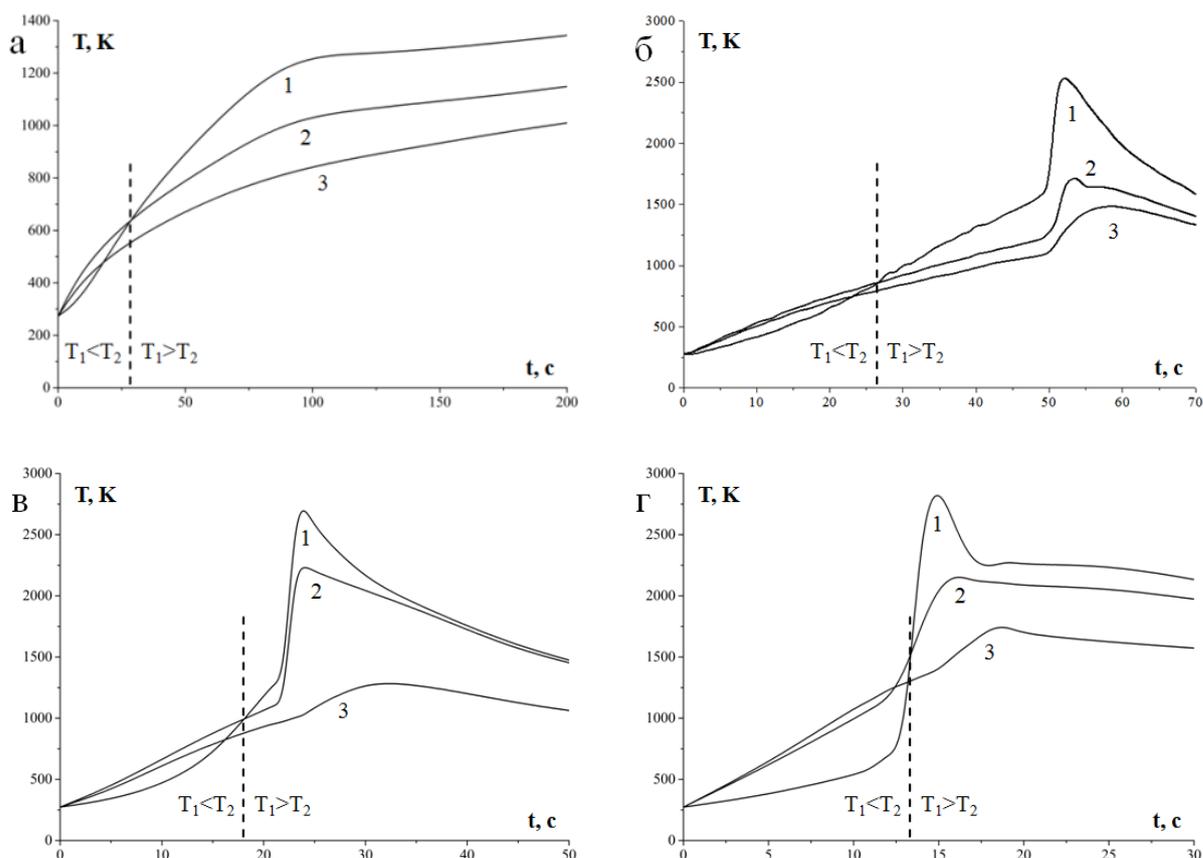


Рис. 4.2. Термограммы ЭТВ смеси титан-сажа при $P=24$ МПа и напряжениях U : а) 4; б) 5; в) 6; г) 9 В (1 – температура в центре образца, 2 – на боковой поверхности образца, 3 – в окружающей электропроводной среде).

При напряжении $U=4$ В (рис. 4.2а) тепловой взрыв не происходит, так как на термограммах отсутствует резкое увеличение температуры образца и реализуется подкритический режим. При напряжениях $U \geq 5$ В (рис. 4.2б, в, г) происходит тепловой взрыв. Его характеристиками являются: время предвзрывного нагрева, температура воспламенения, при которой происходит срыв теплового равновесия в реакционной смеси, и максимальная температура. Время предвзрывного нагрева равно промежутку времени от момента включения электрического источника до момента срыва теплового равновесия. Из термограмм также видно, что температура образца на стадии предвзрывного нагрева увеличивается нелинейно. При напряжениях $U=5$ и 6 В в момент срыва теплового равновесия температура в центре образца больше, чем на его поверхности (рис. 4.2б, в), а при напряжении $U=9$ В – меньше (рис. 4.2г). При таких распределениях температуры в первых случаях реализовался режим воспламенения на оси, а во втором – режим зажигания на поверхности образца. При увеличении электрического напряжения происходит переход от воспламенения к зажиганию. Полученные экспериментально режимы качественно согласуются с математической моделью ЭТВ реакционной системы в электропроводной среде, представленной в «Главе 2».

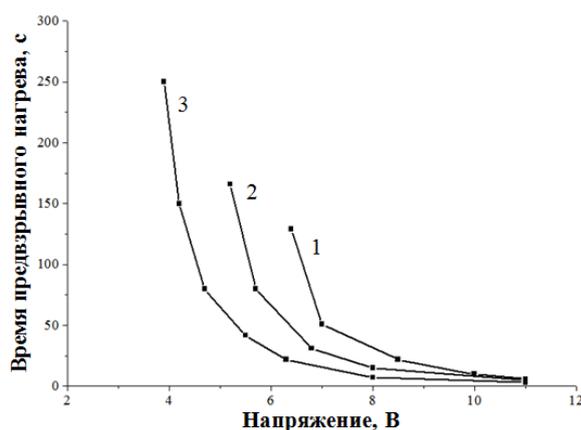


Рис. 4.3. Зависимость времени предвзрывного нагрева смеси титан-сажа от электрического напряжения при давлениях P : 1) 8; 2) 16; 3) 96 МПа.

На параметры ЭТВ существенное влияние оказывают электрическое напряжение источника джоулевого нагрева и давление. На рис. 4.3 представлены

зависимости времени предвзрывного нагрева смеси титана и сажи от электрического напряжения при различных давлениях. Видно, что с увеличением электрического напряжения время предвзрывного нагрева уменьшается. Верхние точки на кривых – максимальные (предельные) значения соответствуют значениям критического электрического напряжения, при которых реализуется тепловой взрыв. Отметим, что с ростом давления наблюдается уменьшение значения критического электрического напряжения. При этом максимальная величина времени предвзрывного нагрева с увеличением давления от 8 до 96 МПа возрастает от 130 до 250 с.

На рис. 4.4 представлены зависимости температуры воспламенения и максимальной температуры нагрева в центре образца от электрического напряжения, полученные при давлениях 24 МПа и 96 МПа. С увеличением электрического напряжения температура воспламенения уменьшается, а максимальная температура нагрева увеличивается. Уменьшение температуры воспламенения связано со смещением зоны реакции от оси к поверхности образца при переходе от режима воспламенения к режиму зажигания.

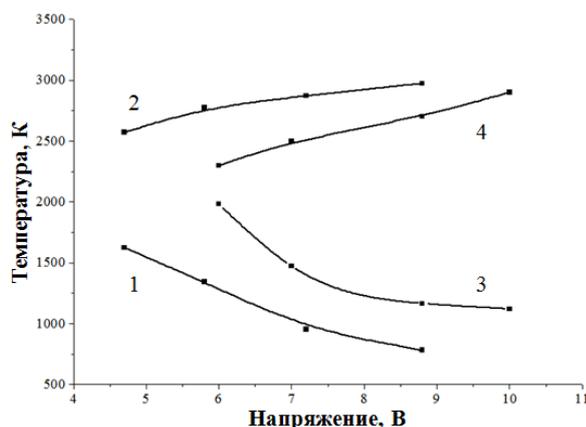


Рис. 4.4. Зависимости температуры воспламенения (1, 3) и максимальной температуры (2, 4) ЭТВ смеси титан-сажа от электрического напряжения при давлениях 24 МПа (1, 2) и 96 МПа (3, 4).

Противоположный результат достигается при увеличении давления и обусловлен увеличением теплопроводности окружающей электропроводной среды в условиях сжатия. На рис. 4.5 представлены зависимости температуры воспламенения и максимальной температуры нагрева образца от давления,

полученные при напряжении $U=6$ В. С увеличением давления от 4 до 96 МПа температура воспламенения увеличивается от 1200 К до 1800 К, а максимальная температура уменьшается от 2800 К до 2000 К, приближаясь к температуре плавления титана.

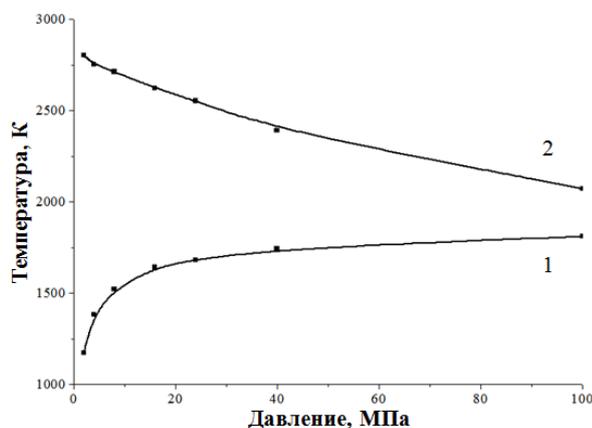


Рис. 4.5. Зависимости температуры воспламенения (1) и максимальной температуры (2) ЭТВ смеси титан-сажа от давления при $U=6$ В.

На температуру воспламенения реакционной смеси и максимальную температуру нагрева продукта реакции существенное влияние оказывает выгорание – расходование реагентов на образование продукта реакции на стадии предвзрывного нагрева. К моменту воспламенения запас химической энергии в смеси уменьшается. Чем больше время предвзрывного нагрева, тем выше степень выгорания исходных реагентов и меньше максимальная температура.

Анализ продуктов реакционного взаимодействия

Для изучения взаимодействия реагентов на стадии предвзрывного нагрева и измерения глубины превращения во времени были проведены эксперименты при напряжении $U=5$ В и давлении $P=24$ Мпа. Образцы, окруженные электропроводной средой, нагревали электрически током в течение 15, 30 и 45 с, не доводя до воспламенения. Результаты химического анализа полученных образцов представлены на рис. 4.6. Видно, что чем продолжительнее нагрев, тем больше содержание связанного углерода в реакционной смеси. В наибольшей степени углерод прореагировал с титаном за время нагрева в течение 45 с, а

содержание связанного углерода составило 3,5 % мас., что соответствует 18 % глубины превращения. При этом максимальная температура нагрева не превышала 1500 К, т.е. была ниже температуры плавления титана. Это указывает на то, что реакция на стадии предвзрывного нагрева протекала в твердой фазе и происходило реакционное спекание под давлением.

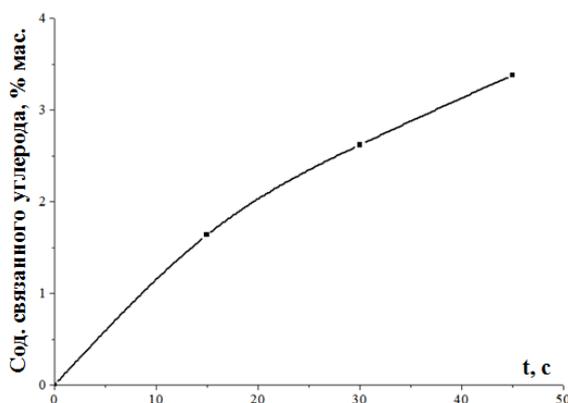


Рис. 4.6. Зависимость содержания связанного углерода в реакционной смеси титан-сажа от времени джоулевого нагрева при $U=5$ В и $P=24$ МПа.

На рис. 4.7 показана макроструктура продукта ЭТВ смеси титан-сажа в электропроводной среде из порошка карбида титана. Электропроводная среда представляет собой слой спекшегося порошка карбида титана.

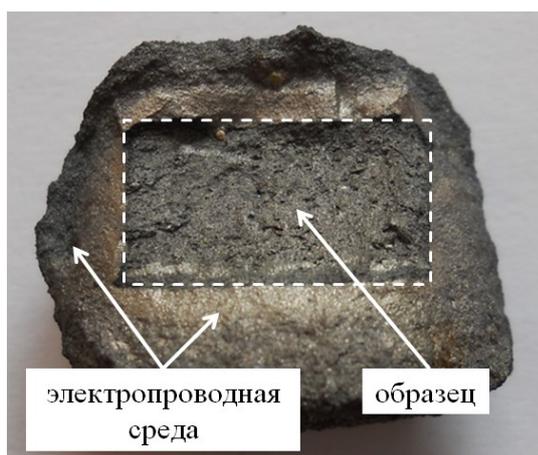


Рис. 4.7. Макроструктура продукта ЭТВ смеси титан-сажа в электропроводной среде из порошка карбида титана при $P=48$ МПа и $U=10$ В.

На рис. 4.8 показаны исходная шихтовая заготовка и образцы после ЭТВ, полученные при различных давлениях. Видно, что с увеличением давления диаметр образцов практически не меняется, а высота уменьшается.

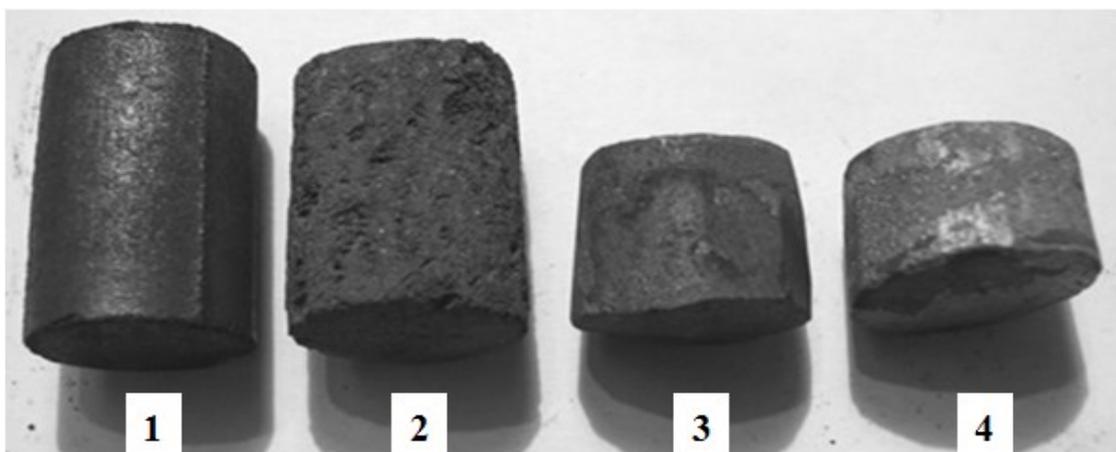


Рис. 4.8. Исходная шихтовая заготовка (1) и образцы после ЭТВ смеси титан-сажа, полученные при давлениях P : 2) 24; 3) 48 4) 96 МПа.

На рис. 4.9 представлена зависимость плотности образцов после ЭТВ от давления. При изменении давления от 8 до 96 МПа были получены образцы с плотностями от 3 до 4 г/см³. График зависимости имеет максимум при давлении $P=60$ МПа, который объясняется уменьшением максимальной температуры с увеличением давления. Максимальное значение плотности равно 4 г/см³, что соответствует 80 % от теоретической плотности карбида титана (4,95 г/см³).

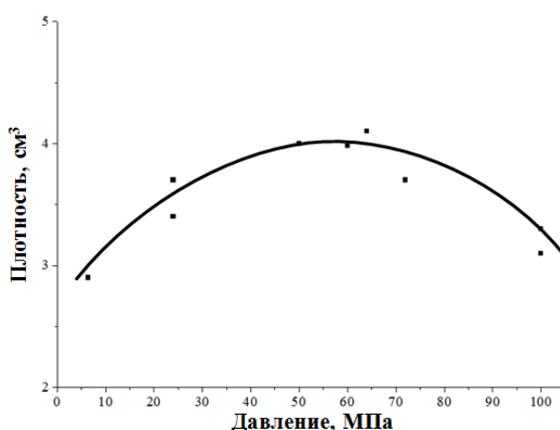


Рис. 4.9. Зависимость плотности образцов после ЭТВ смеси титан-сажа в электропроводной среде из порошка карбида титана от давления.

На рис. 4.10 представлена дифрактограмма продукта ЭТВ смеси титана и сажи в электропроводной среде из порошка карбида титана. По данным рентгенофазового анализа продукт состоит из стехиометрического карбида титана, что указывает на полное превращение исходных реагентов.

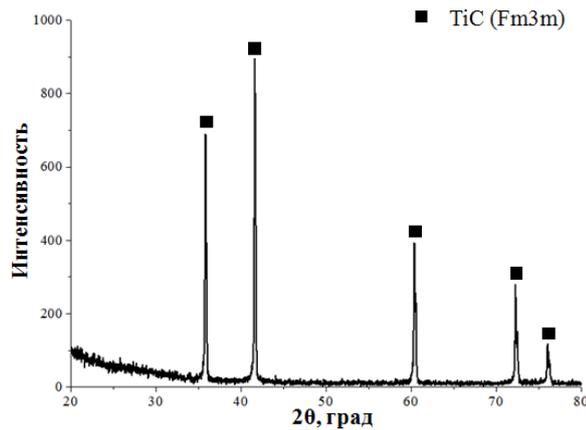


Рис. 4.10. Дифрактограмма продукта ЭТВ смеси титан-сажа в электропроводной среде из порошка карбида титана при $P=48$ МПа и $U=10$ В.

На рис. 4.11 показана микроструктура образца с плотностью 4 г/см^3 . Микроструктура содержит зерна карбида титана со средним размером 20 мкм , не имеющих внутренних пор и плотного контакта между собой.

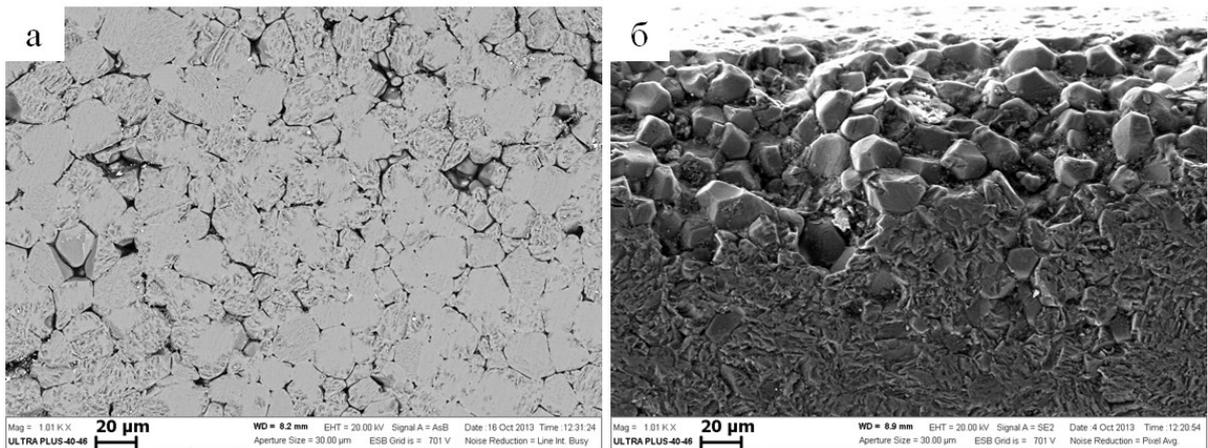


Рис. 4.11. Микроструктура продукта ЭТВ смеси титан-сажа в электропроводной среде из порошка карбида титана при $P=48$ МПа и $U=10$ В.

4.2. Макрокинетика электротеплового взрыва смеси титан-сажа в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия

Закономерности и режимы ЭТВ

На рис. 4.12 представлены экспериментальные данные изменения температуры и электрических параметров: напряжения, тока, относительного сопротивления образца, полученные в ходе ЭТВ смеси титана и сажи в диэлектрической инертной среде при давлении $P=48$ МПа. При напряжении $U=3$ В тепловой взрыв не происходит и реализуется подкритический режим (кривые

1). При напряжениях $U \geq 5$ В происходит тепловой взрыв и реализуется режим воспламенения на оси образца (кривые 2-5). На кривых имеется характерный излом, соответствующий моменту воспламенения смеси и разделяющий стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва (отмечено пунктирными линиями).

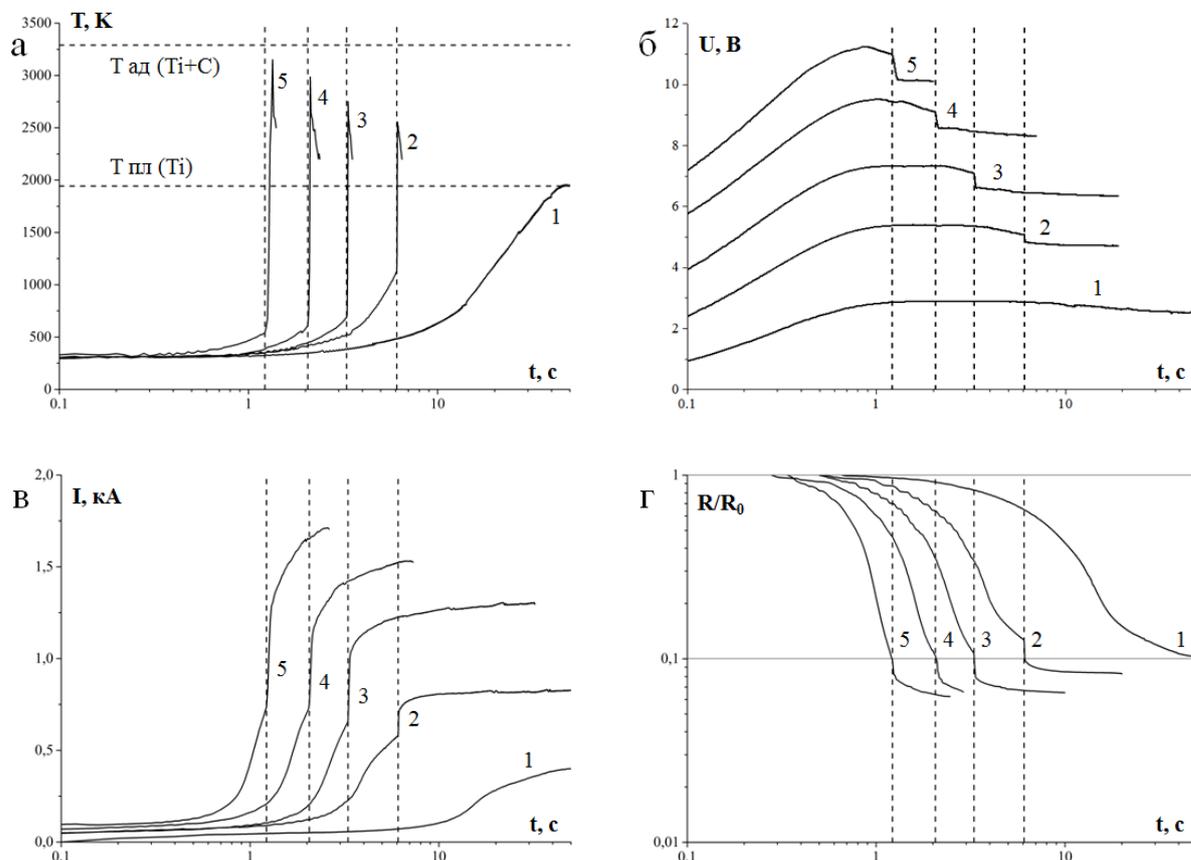


Рис. 4.12. Зависимости изменения температуры (а), электрического напряжения (б), тока (в) и относительного сопротивления (г) образца в ходе ЭТВ смеси титан-сажа при $P=48$ МПа и напряжениях U : 1) 3; 2) 5; 3) 7; 4) 9; 5) 11 В.

На термограммах видно, что с увеличением электрического напряжения на образце от 5 до 11 В время предвзрывного нагрева уменьшается от 6,1 до 1,2 с, температура воспламенения уменьшается от 1100 К до 540 К, а максимальная температура увеличивается от 2560 К до 3150 К и приближается к адиабатической температуре в системе титан–углерод (рис. 4.12а). Низкая температура воспламенения обусловлена интенсификацией диффузионных процессов при протекании электрического тока большой плотности в условиях давления [216, 217].

Изменение параметров ЭТВ связано с взаимодействием реагентов на стадии предвзрывного нагрева. Образование продукта уменьшает запас химической энергии и увеличивает теплопроводность образца ($\lambda(\text{TiC}) \sim 10$ Вт/м·град) по сравнению с исходной смесью ($\lambda(\text{сажа}) \sim 0,1$ Вт/м·град). Это приводит к смещению условий срыва теплового равновесия между теплоприходом и теплоотводом в область более высоких температур.

Электрическое сопротивление образца к моменту воспламенения уменьшается на 90 % и становится близким к сопротивлению конечного продукта, что указывает на сформировавшуюся поверхность контакта и однородный нагрев реагентов (рис. 4.12г). Смесь титана и сажи можно представить в виде цепочек металл–окисел–углерод, т.к. частицы металла покрыты оксидной пленкой. Поскольку оксид титана является диэлектриком и обладает высоким электрическим сопротивлением, растворение оксидной пленки в титане обеспечивает значительное уменьшение электрического сопротивления образца по сравнению со спеканием или увеличением плотности образца [218]. При этом происходит увеличение электрического тока и джоулевой мощности нагрева, а температура образца на стадии предвзрывного нагрева увеличивается нелинейно.

На стадии теплового взрыва увеличение температуры и электрического тока происходит одновременно за время 20÷60 мс (рис. 4.12в). Электрические параметры являются структурно чувствительными, реагирующие на малые изменения площади контакта между частицами во всем объеме смеси, а температура отражает локальное состояние вблизи спая термопары. Поэтому одновременное изменение температуры и электрических параметров указывает на объемное протекание реакции.

После завершения реакции при высокой температуре происходит спекание и консолидация продукта, а электрический ток продолжает увеличиваться. Идут постпроцессы и формирование микроструктуры продукта ЭТВ. При увеличении напряжения от 3 до 11 В максимальное значение электрического тока увеличивается от 0,4 до 1,7 кА, а плотность тока от 350 до 1500 А/см².

На рис. 4.13 представлены зависимости скорости изменения электрического тока образца в ходе ЭТВ смеси титана и сажи, полученные при различных напряжениях и отражающие интенсивность формирования электрических контактов между частицами смеси. На зависимостях dI/dt от времени в подкритическом режиме присутствует один максимум (кривая 1), а при тепловом взрыве два (кривые 2-5). Первый соответствует стадии предвзрывного нагрева, второй – стадии теплового взрыва. Точка локального минимума разделяет стадии и соответствует моменту воспламенения (отмечено пунктирными линиями).

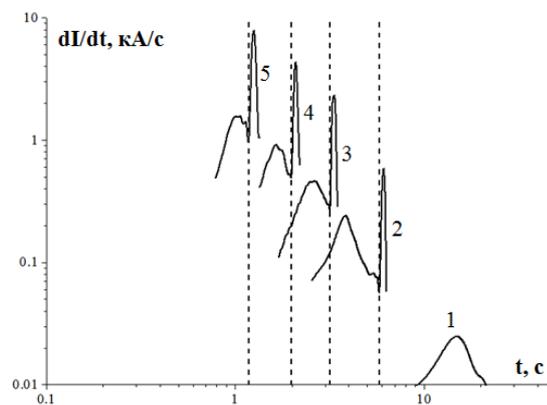


Рис. 4.13. Зависимости скорости изменения электрического тока образца в ходе ЭТВ смеси титан-сажа при $P=48$ МПа и напряжениях U :
1) 3; 2) 5; 3) 7; 4) 9; 5) 11 В.

На начальной стадии протекания электрического тока между частицами смеси происходит электрический пробой и локальный нагрев поверхности частиц титана, приводящие к разрушению оксидных пленок и формированию электрических контактов [219-221]. Максимальное значение dI/dt указывает на достижение максимальной скорости формирования площади контактов между частицами, а последующее уменьшение dI/dt связано со снижением интенсивности формирования электрических контактов. Второй максимум связан с увеличением поверхности контактов из-за интенсивного образования продуктов реакции на стадии теплового взрыва.

На рис. 4.14 показано влияние давления на закономерности ЭТВ смеси титан-сажа при напряжении $U=9$ В. При увеличении давления от 8 до 96 МПа максимальное значение электрического тока увеличивается от 0,7 до 1,5 кА, а

плотность тока от 620 до 1330 А/см² (рис. 4.14а). На термограммах (рис. 4.14б) видно, что с ростом давления время предвзрывного нагрева уменьшается от 3,1 до 1,2 с, а максимальная температура теплового взрыва от 3000 К до 2700 К.

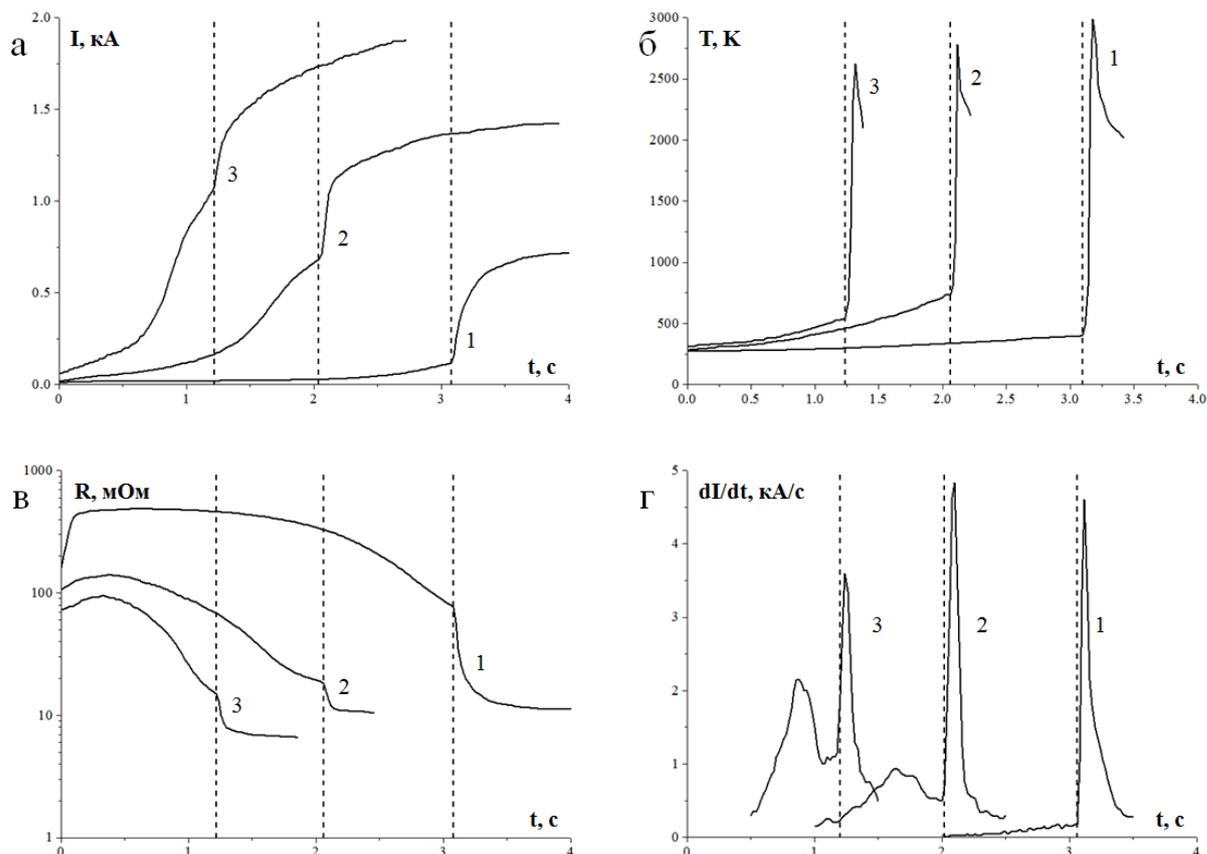


Рис. 4.14. Зависимости изменения электрического тока (а), температуры (б), сопротивления (в) и скорости изменения тока (г) образца в ходе ЭТВ смеси титан-сажа при $U=9$ В и давлениях P : 1) 8; 2) 48; 3) 96 МПа.

Уменьшение времени предвзрывного нагрева связано с увеличением плотности электрического тока и мощности джоулева нагрева, а уменьшение максимальной температуры ЭТВ – с увеличением теплопроводности окружающей образец среды в условиях сжатия. При этом температура воспламенения изменяется немонотонно. При давлении $P=48$ МПа достигается максимальное значение ~ 700 К, а при $P=8$ МПа – аномально низкое значение ~ 400 К. На графиках зависимостей электрического тока и относительного сопротивления имеются изломы при воспламенении.

Уменьшение начального электрического сопротивления смеси при увеличении давления обусловлено увеличением площади контактов между реагентами в условиях сжатия (рис. 4.14в). 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 – одновременный джоулевый нагрев всех частиц смеси.

На полученных при различных давлениях зависимостях dI/dt от времени видно, что кривые имеют качественное различие: при меньшем давлении присутствует один максимум (кривая 1), а при большем – два (кривые 2 и 3) (рис. 4.14г). При этом уменьшение давления приводит к снижению высоты первого максимума. Данная особенность связана с проявлением однородного или неоднородного нагрева смеси под давлением. При большем давлении достигается максимальное число контактов, в которых участвуют практически все частицы смеси. Это обеспечивает однородный нагрев исследуемого образца, в ходе которого формирование контактов происходит быстрее, чем экзотермическое взаимодействие порошковых реагентов. Поэтому на зависимостях dI/dt от времени присутствуют два максимума. При низком давлении число контактов между частицами значительно меньше, чем при высоком. Образец нагревается неоднородно, так как электрический ток протекает только 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 кондуктивно нагреваются при распространении тепла от горячих очагов. В этих условиях вклад в формирование электрических контактов между частицами при пропускании электрического тока является не значительным. Поэтому при низком давлении на зависимости dI/dt от времени присутствует один максимум.

Для корректного исследования макрокинетики и механизмов высокотемпературного взаимодействия в гетерогенной конденсированной смеси необходимо использовать режим воспламенения на оси и проводить исследования

при больших давлениях, т.к. при этом поверхность контакта максимальна и нагрев смеси однородный.

Макрокинетика тепловыделения

На рис. 4.15 представлены зависимости скорости изменения температуры и объемной мощности тепловыделения в смеси титана и сажи при прямом нагреве. При воспламенении происходит увеличение скорости экзотермического нагрева и объемной мощности тепловыделения до максимальных значений, связанное с тепловым ускорением реакции, а затем уменьшение, связанное с выгоранием реагентов. При увеличении электрического напряжения максимальное значение скорости нагрева увеличивается от 70000 до 110000 К/с (рис. 4.15а).

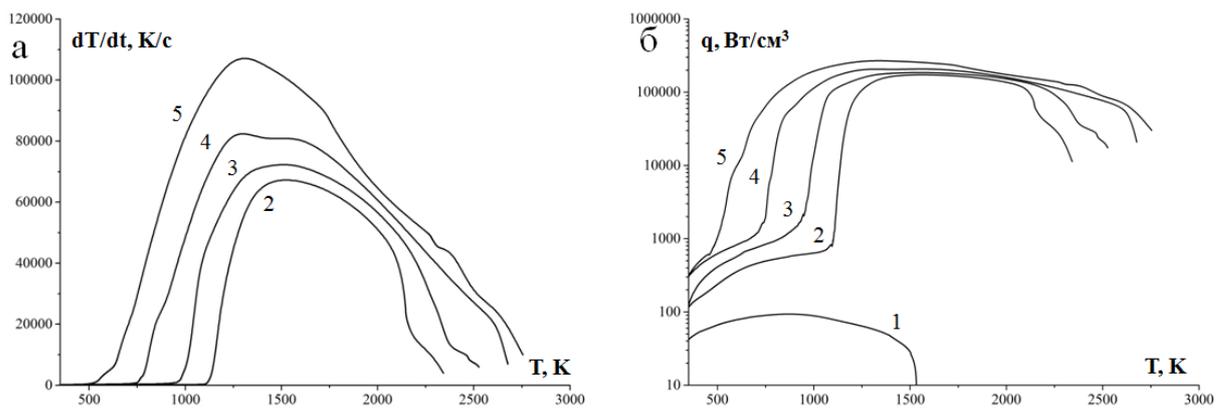


Рис. 4.15. Зависимости скорости изменения температуры (а) и объемной мощности тепловыделения (б) в ходе ЭТВ смеси титан-сажа при $P=48$ МПа и напряжениях U : 1) 3; 2) 5; 3) 7; 4) 9; 5) 11 В.

На графике зависимости объемной мощности тепловыделения от температуры можно выделить две основные области: 1) область сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной; 2) область слабой зависимости от температуры. Как видно из представленных данных, при температуре плавления титана и выше, увеличения скорости экзотермического нагрева не происходит. Поэтому плавление титана не приводит к увеличению мощности химического тепловыделения. С увеличением электрического напряжения происходит увеличение максимального значения объемной мощности тепловыделения при высокотемпературном взаимодействии

титана и сажи. При $P=48$ МПа и $U=5, 7, 9$ и 11 В максимальные значения объемной мощности тепловыделения в смеси титана и сажи равны 178, 189, 212 и 274 кВт/см³ (рис. 4.15б).

Анализ продуктов реакционного взаимодействия

Для выяснения кинетических особенностей высокотемпературного взаимодействия титана и сажи рассмотрим формирование фазового состава и микроструктуры продукта, полученного в подкритическом режиме ЭТВ и при тепловом взрыве. В подкритическом режиме образцы нагревали джоулевым теплом при давлении $P=48$ МПа и напряжении $U=3$ В в течение 5, 25 и 50 с.

На рис. 4.16 представлена дифрактограмма продукта взаимодействия в смеси титана и сажи после 5 секунд джоулевого нагрева до температуры 450 К. По данным рентгенофазового анализа продукт содержит фазы Ti и TiC_x и не содержит C, т.к. сажа находится в аморфном состоянии.

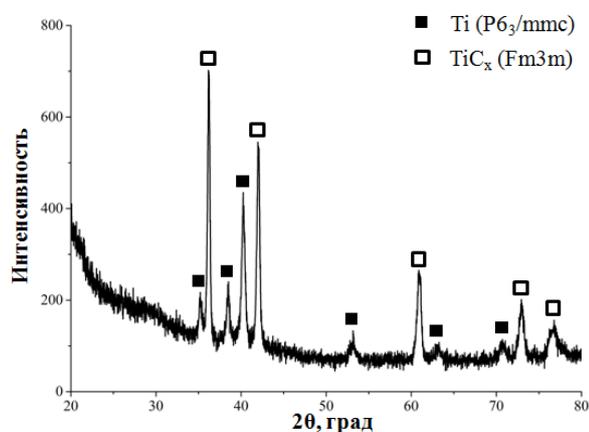


Рис. 4.16. Дифрактограмма продукта взаимодействия в смеси титан-сажа после $t=5$ с джоулевого нагрева при $P=48$ МПа и $U=3$ В.

На микрофотографиях (рис. 4.17а, б) показана область контакта частицы титана с частицами сажи. В ходе нагрева под действием внешней нагрузки происходит вдавливание сажи в титановые частицы, при этом увеличивается площадь контактов и происходит уменьшение электрического сопротивления смеси на 25 % от начального значения. В местах контакта образуются зародыши

новой фазы – наночастицы нестехиометрического карбида титана размером около 10-20 нм (рис. 4.17в, г).

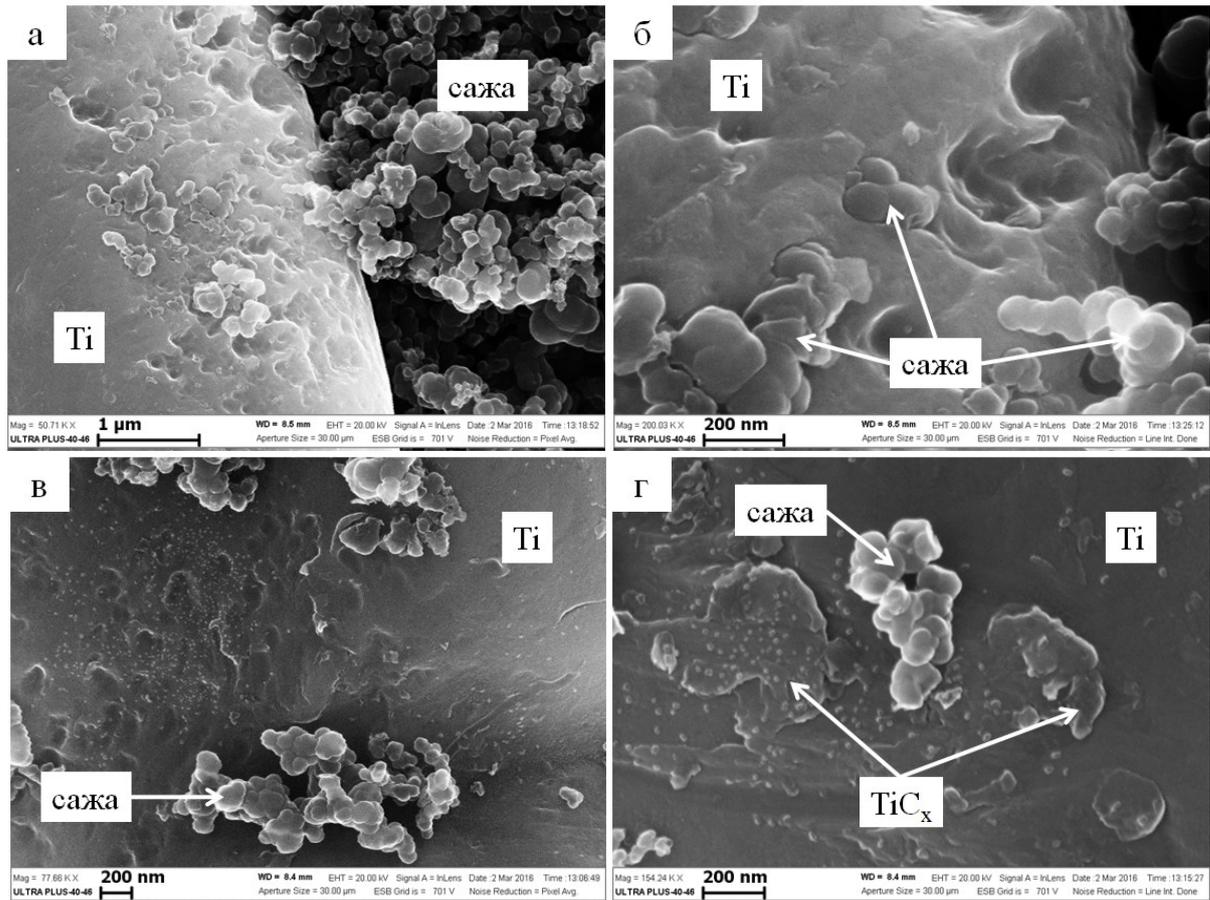


Рис. 4.17. Микроструктура продукта взаимодействия в смеси титан-сажа после $t=5$ с джоулева нагрева при $P=48$ МПа и $U=3$ В.

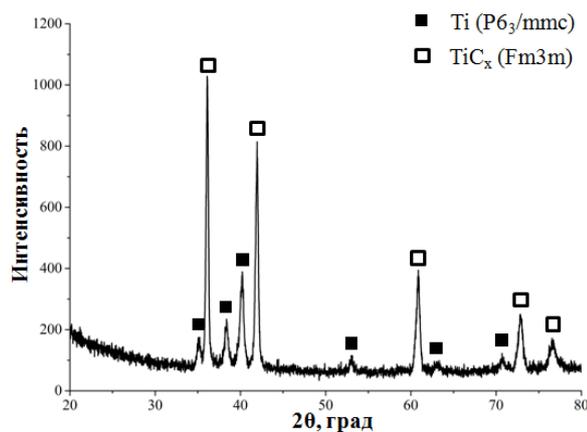


Рис. 4.18. Дифрактограмма продукта взаимодействия в смеси титан-сажа после $t=25$ с джоулева нагрева при $P=48$ МПа и $U=3$ В.

На рис. 4.18 представлена дифрактограмма продукта взаимодействия в смеси титана и сажи после 25 секунд джоулева нагрева до температуры 1400 К.

По данным рентгенофазового анализа продукт содержит фазы Ti и TiC_x. С увеличением времени нагрева увеличиваются глубина превращения и стехиометрия продукта взаимодействия. При этом относительные интенсивности пиков фазы титана уменьшаются, а нестехиометрического карбида титана увеличиваются. Взаимодействие происходит при температурах существенно меньших, чем температуры плавления реагентов, что указывает на твердофазный механизм.

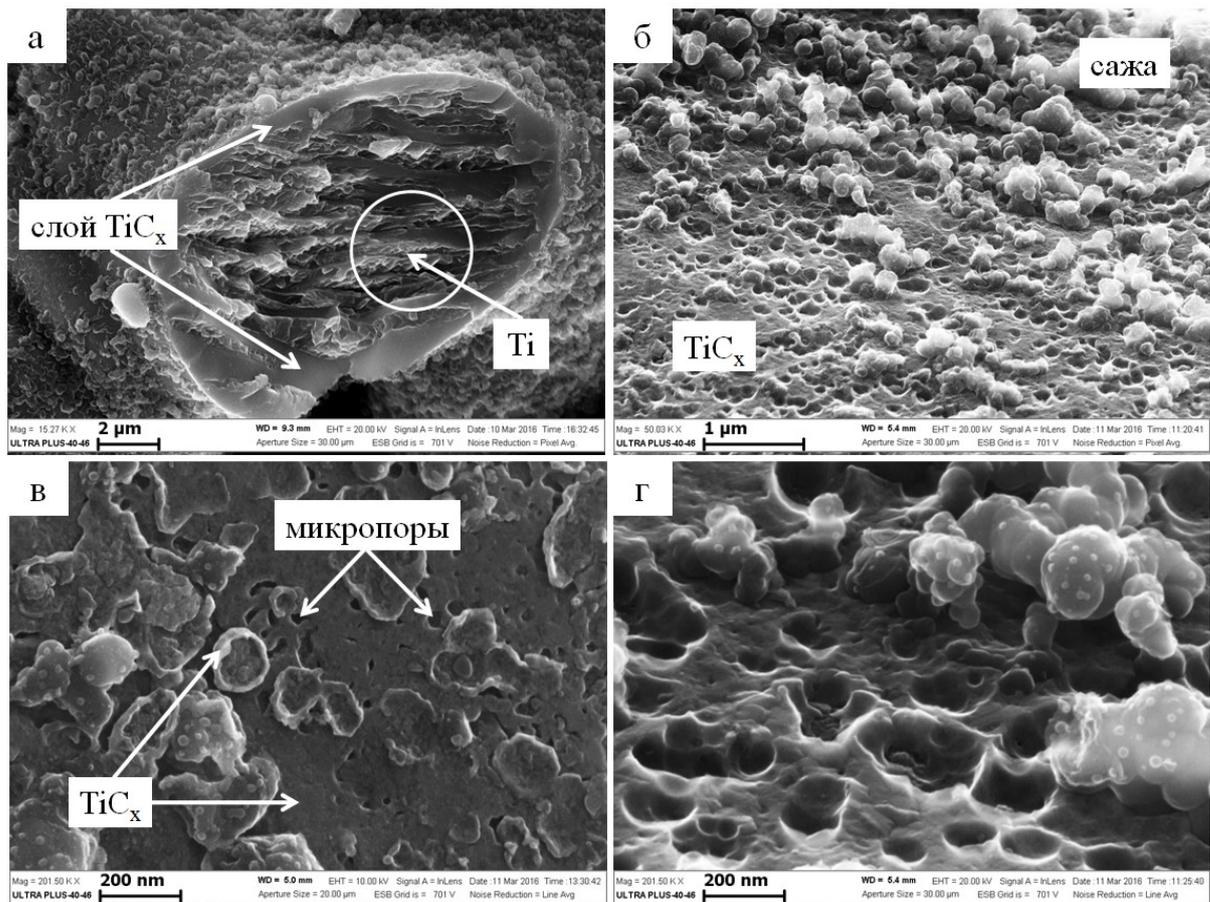


Рис. 4.19. Микроструктура продукта взаимодействия в смеси титан-сажа после $t=25$ с джоулева нагрева при $P=48$ МПа и $U=3$ В.

На частицах титана (по данным энергодисперсионного анализа помеченная область содержит 95 % мас титана и 5 % мас. углерода) сформировался слой нестехиометрического карбида титана толщиной около 1 мкм (рис. 4.19а), вся поверхность которого покрыта углублениями (отпечатками) от вдавливания частиц сажи (рис. 4.19б). Формирование отпечатков привело к уменьшению электрического сопротивления на 87 % от начального значения и увеличению

теплопроводности образца, что обеспечило быстрый и однородный его нагрев. Это подтверждается тем, что сформировавшийся слой имеет одинаковую толщину. При взаимодействии образуются микропоры (рис. 4.19в), образование которых обусловлено различием плотностей титана ($4,54 \text{ г/см}^3$) и карбида титана ($4,95 \text{ г/см}^3$). Продукт взаимодействия также образуется на частицах сажи, что может быть связано с поверхностной диффузией атомов титана или переносом их через газовую фазу (рис. 4.19г).

Высокие скорости экзотермического нагрева при ЭТВ порошковой смеси титана и сажи обусловлены формированием открытой поверхности, которая создает условия для транспорта атомов углерода и не оказывает тормозящего эффекта на реакцию. При этом поддерживается высокая скорость взаимодействия.

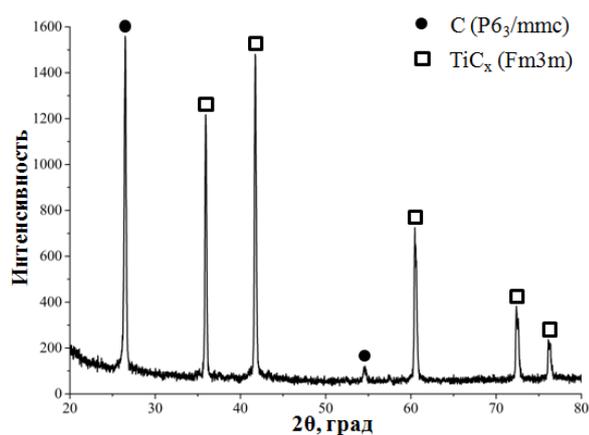


Рис. 4.20. Дифрактограмма продукта взаимодействия в смеси титан-сажа после $t=50$ с джоулева нагрева при $P=48$ МПа и $U=3$ В.

На рис. 4.20 представлена дифрактограмма продукта взаимодействия в смеси титана и сажи после 50 секунд джоулева нагрева до температуры 2000 К. По данным рентгенофазового анализа продукт содержит фазы TiC_x и С. При более продолжительном нагреве происходит плавление титана, а сажа переходит в аллотропную модификацию углерода – графит.

На рис. 4.21а показано место, где первоначально находилась частица титана. Виден слой продукта взаимодействия, внутри которого находится нестехиометрический карбид титана и макропоры. В слое под действием

механических напряжений [222] образуются трещины (капилляры) (рис. 4.21б), через которые расплавленный титан может вытекать и растекаться по внешней поверхности сформировавшегося ранее карбидного слоя, что приводит к образованию макропор (рис. 4.21в). Растекание титана по внутренней поверхности слоя приводит к его частичному растворению с образованием нестехиометрического карбида титана TiC_x и зерен с размерами 10-20 нм (рис. 4.21г). Электрическое сопротивление смеси при этом уменьшается на 90 % от начального значения.

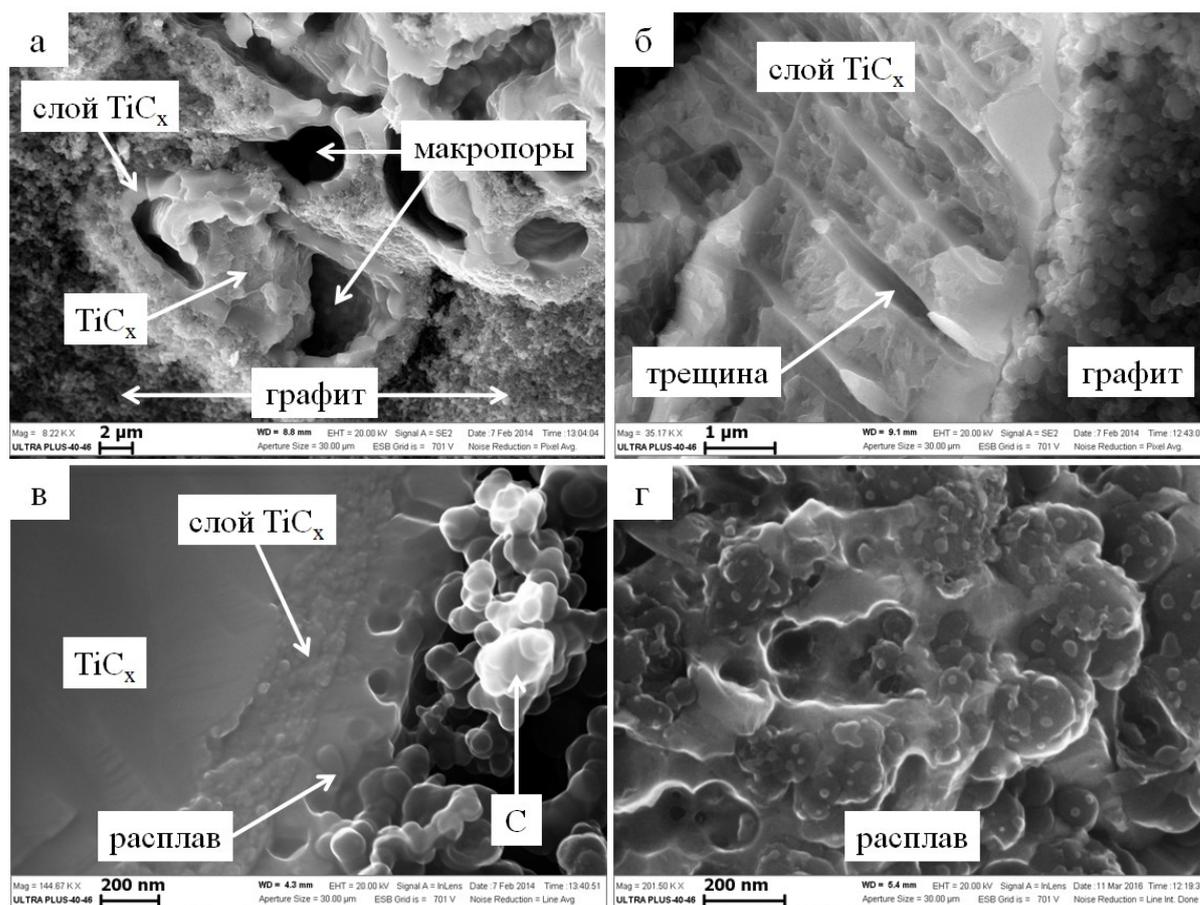


Рис. 4.21. Микроструктура продукта взаимодействия в смеси титан-сажа после $t=50$ с джоулева нагрева при $P=48$ МПа и $U=3$ В.

На рис. 4.22 представлена дифрактограмма продукта ЭТВ смеси титана и сажи в диэлектрической среде. По данным рентгенофазового анализа продукт состоит из стехиометрического карбида титана, что указывает на полное превращение исходных реагентов.

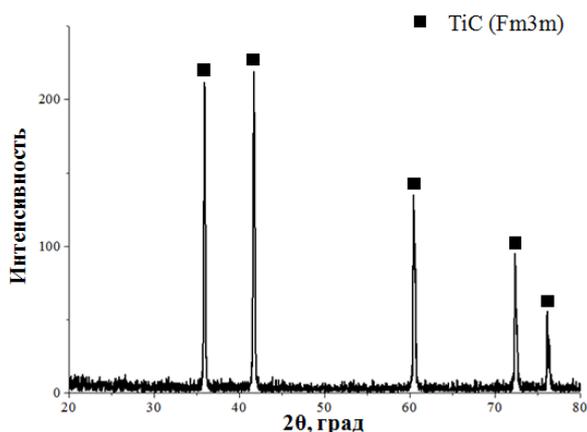


Рис. 4.22. Дифрактограмма продукта ЭТВ смеси титан-сажа в диэлектрической среде при $P=96$ МПа и $U=11$ В.

На рис. 4.23 представлена микроструктура плотного продукта ЭТВ смеси титана и сажи в диэлектрической среде. Одновременное воздействие высокой температуры, приближающейся к температуре плавления карбида титана, и давления приводит к интенсивному спеканию и консолидации продуктов экзотермического синтеза (рис. 4.23а).

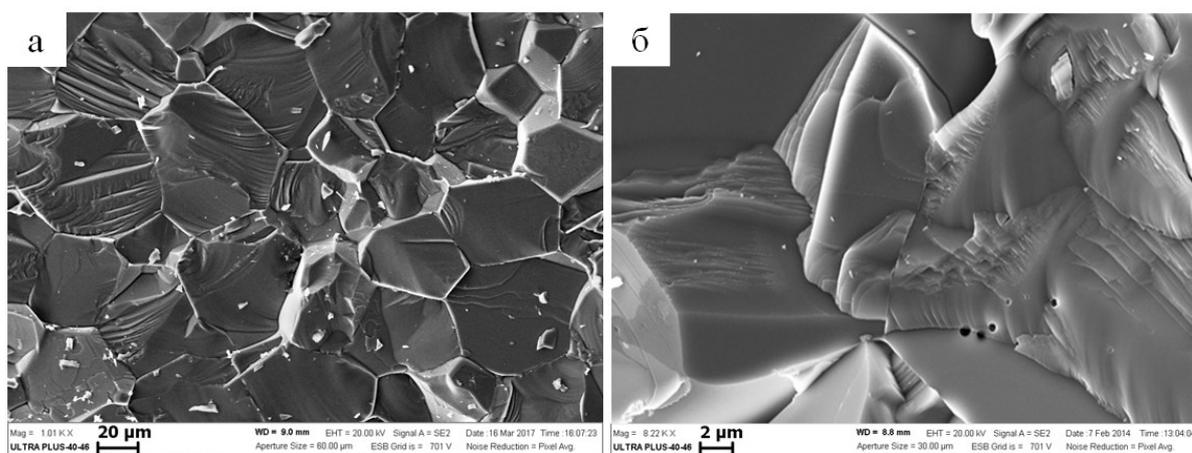


Рис. 4.23. Микроструктура плотного продукта ЭТВ смеси титан-сажа в диэлектрической среде при $P=96$ МПа и $U=11$ В.

Длительность синтеза измеряется секундами. При этом формируются сплошные зерна размером $20\div 50$ мкм, имеющие между собой плотный контакт (рис. 4.23б). Плотность и микротвердость по Виккерсу синтезированного карбида титана составили $\rho=4,9$ г/см³ (99 % от теоретической) и $HV=28\pm 3$ ГПа. Для сравнения отметим, что при осуществлении печного синтеза карбида титана из

смеси порошков титана и сажи время полного превращения при температуре около 1000°C составляет 30 минут.

Механизм реакции и формирование конечного продукта

На основе полученных экспериментальных результатов для описания механизма взаимодействия титана и сажи при ЭТВ под давлением рассмотрим схему формирования промежуточного и конечного продукта (рис. 4.24).

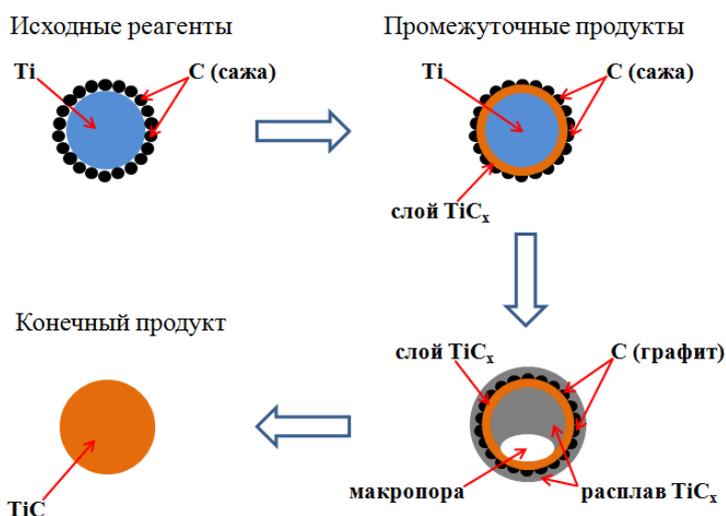


Рис. 4.24. Схема формирования карбида титана в ходе ЭТВ смеси титана и сажи под давлением.

На стадии предвзрывного нагрева смеси на поверхности частиц титана по твердофазному механизму образуется слой нестехиометрического карбида титана. При этом происходит диффузия преимущественно атомов углерода в титан. Со временем толщина и стехиометрия продуктов слоя увеличиваются, а скорость твердофазной реакции через слой уменьшается. Твердофазное взаимодействие реагентов в подкритическом режиме ЭТВ может быть описано моделями Яндера или Гинстлинга-Броунштейна [223], основные положения которых:

- 1) порошкообразные компоненты состоят из одинаковых по размеру сферических частиц;
- 2) один из компонентов быстро образует непрерывный слой продукта реакции на поверхности другого компонента;

- 3) твердофазное взаимодействие лимитируется односторонней объемной диффузией через слой продукта;
- 4) продукт реакции не образует твердых растворов с реагентами;
- 5) отношение объема продукта к объему прореагировавшего материала близко к 1;
- 6) коэффициент диффузии транспортируемых частиц не изменяется во времени, а активность реагентов на границе реакционного слоя остается постоянной;
- 7) толщина слоя продукта изменяется во времени по параболическому закону (кроме модели Гинстлинга-Броунштейна).

В подкритическом режиме после плавления титана происходит его растекание и растворение ранее сформированного слоя с образованием нестехиометрического карбида [224].

При воспламенении происходит тепловое ускорение реакции. Возникает связь между скоростью тепловыделения и температурой. При этом, чем меньше продукта образовалось на стадии предвзрывного нагрева, тем больше объемная мощность тепловыделения, скорость реакции и максимальная температура, что приводит к полному превращению реагентов и высокой плотности продукта.

4.3. Макрокинетика электротеплового взрыва смеси титан-графит в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия Закономерности и режимы ЭТВ

На рис. 4.25 представлены экспериментальные данные изменения температуры и электрических параметров, полученные в ходе ЭТВ смеси титана и графита в диэлектрической инертной среде при давлении $P=48$ МПа. При напряжении $U=4$ В тепловой взрыв не происходит и реализуется подкритический режим (кривые 1). При напряжениях $U \geq 6$ В происходит тепловой взрыв и реализуется режим воспламенения на оси образца (кривые 2-4). Отличие от закономерностей ЭТВ, полученных для смеси титана и сажи заключается в том, что при воспламенении смеси титана и графита отсутствует резкое изменение

электрических параметров, а на термограммах при температуре плавления титана наблюдается перегиб (изотермическое плато).

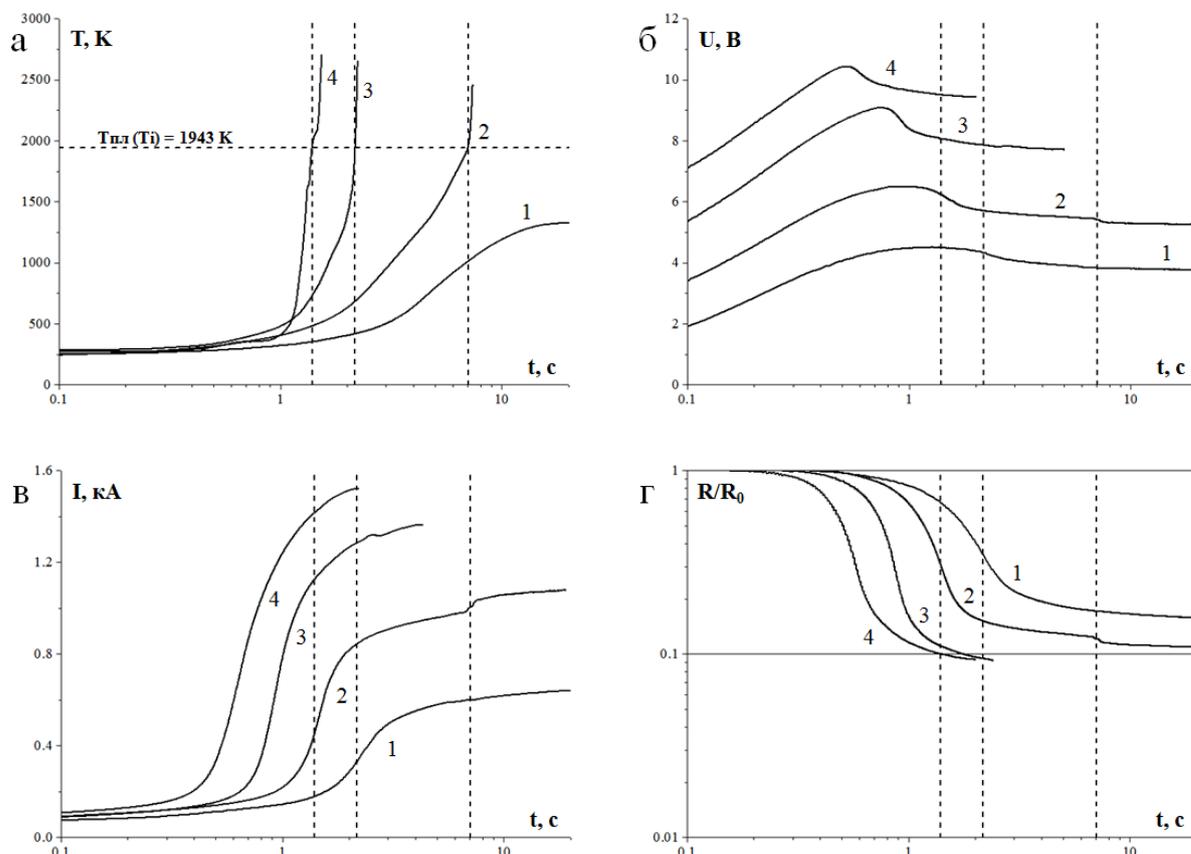


Рис. 4.25. Зависимости изменения температуры (а), электрического напряжения (б), тока (в) и относительного сопротивления (г) образца в ходе ЭТВ смеси титан-графит при $P=48$ МПа и напряжениях U : 1) 4; 2) 6; 3) 9; 4) 10 В.

На термограммах видно, что с увеличением электрического напряжения на образце от 6 до 10 В время предвзрывного нагрева уменьшается от 7 до 1 с, температура воспламенения уменьшается от 1940 К до 1660 К, а максимальная температура увеличивается от 2500 К до 2700 К (рис. 4.25а). Длительность стадии теплового взрыва на порядок больше, чем при ЭТВ смеси титана и сажи, и составляет $100 \div 300$ мс. При увеличении напряжения от 4 до 10 В максимальное значение электрического тока увеличивается от 0,6 до 1,5 кА, а плотность тока от 530 до 1330 А/см² (рис. 4.25в).

На рис. 4.26 представлены зависимости скорости изменения электрического тока образца в ходе ЭТВ смеси титана и графита, полученные при различных

напряжениях. На зависимостях dI/dt в подкритическом режиме и при тепловом взрыве присутствует только один максимум, соответствующий стадии предвзрывного нагрева. Отсутствие второго максимума связано с медленным превращением реагентов.

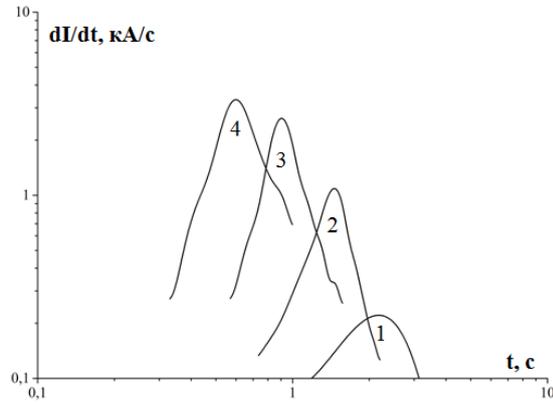


Рис. 4.26. Зависимости скорости изменения электрического тока образца в ходе ЭТВ смеси титан-графит при $P=48$ МПа и напряжениях U : 1) 4; 2) 6; 3) 9; 4) 10 В.

Макрокинетика тепловыделения

На рис. 4.27 представлены зависимости скорости изменения температуры и объемной мощности тепловыделения в смеси титана и графита при прямом нагреве. Увеличение скорости экзотермического нагрева происходит при температуре плавления титана.

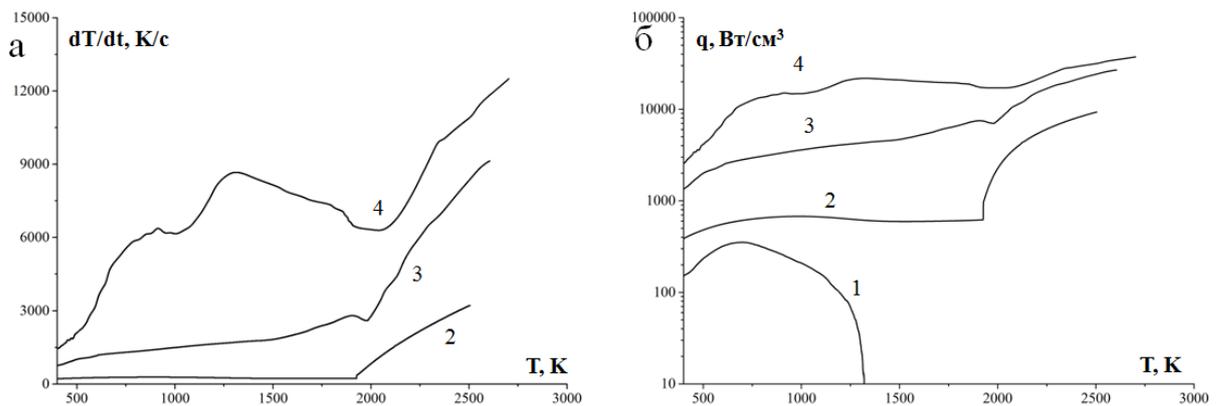


Рис. 4.27. Зависимости скорости изменения температуры (а) и объемной мощности тепловыделения (б) в ходе ЭТВ смеси титан-графит при $P=48$ МПа и напряжениях U : 1) 4; 2) 6; 3) 9; 4) 10 В.

В этом случае взаимодействие реагентов протекает с участием жидкой фазы. Процесс растворения графита в жидком титане идет достаточно медленно, поэтому не происходит резкого уменьшения электрического сопротивления, связанного с образованием продуктов (рис. 4.25г).

На стадии теплового взрыва увеличение скорости экзотермического нагрева и объемной мощности тепловыделения происходит от температуры плавления титана до максимальной температуры ЭТВ. При увеличении электрического напряжения максимальное значение скорости нагрева увеличивается от 3000 до 13000 К/с (рис. 4.27а). Это можно объяснить тем, что с увеличением напряжения увеличивается мощность джоулева нагрева. Чем больше мощность, тем быстрее титан плавится и тем интенсивнее его реакция с графитом. При $P=48$ МПа и $U=6, 9$ и 10 В максимальные значения объемной мощности тепловыделения в смеси титана и графита равны 9, 27 и 37 кВт/см³ (рис. 4.27б).

Анализ продуктов реакционного взаимодействия

Для выяснения кинетических особенностей высокотемпературного взаимодействия титана и графита рассмотрим формирование фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ.

На рис. 4.28 представлена дифрактограмма продукта ЭТВ смеси титана и графита в диэлектрической среде. По данным рентгенофазового анализа продукт содержит фазы TiC_x и C, что указывает на неполное превращение реагентов.

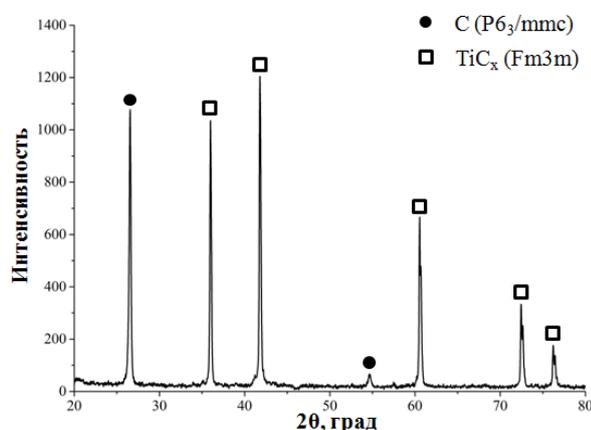


Рис. 4.28. Дифрактограмма продукта ЭТВ смеси титан-графит в диэлектрической среде при $P=48$ МПа и $U=10$ В.

Микроструктура содержит зерна нестехиометрического карбида титана размером 10 мкм и частицы графита размером до 100 мкм (рис. 4.29а). При плавлении титан растекался по поверхности графита с образованием макропор (рис. 4.29б). При взаимодействии происходило растворение частиц графита в жидком титане, а зерна нестехиометрического карбида титана формировались при кристаллизации насыщенного расплава.

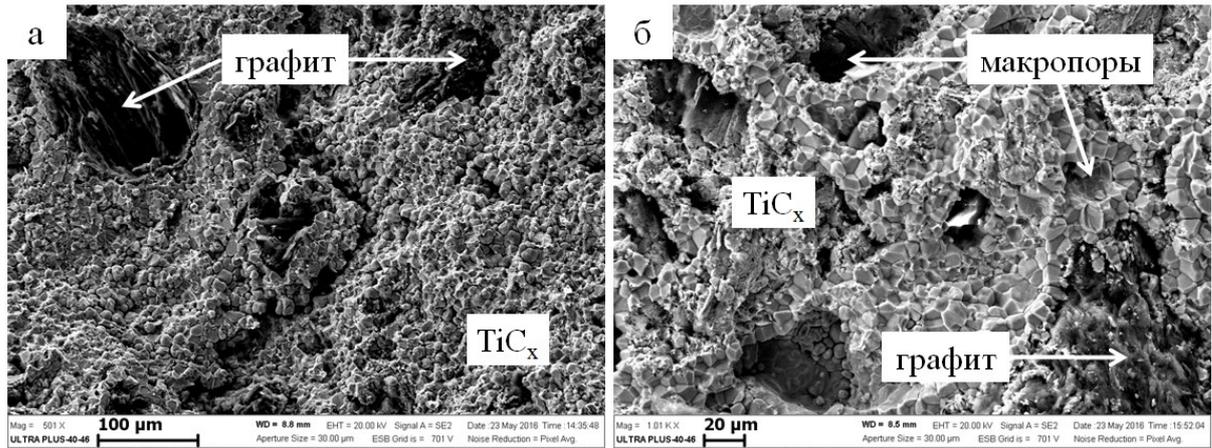


Рис. 4.29. Микроструктура продукта ЭТВ смеси титан-графит в диэлектрической среде при $P=48$ МПа и $U=10$ В.

Механизм реакции и формирование конечного продукта

На основе полученных экспериментальных результатов для описания механизма взаимодействия титана и графита при ЭТВ под давлением рассмотрим схему формирования промежуточного и конечного продукта (рис. 4.30).

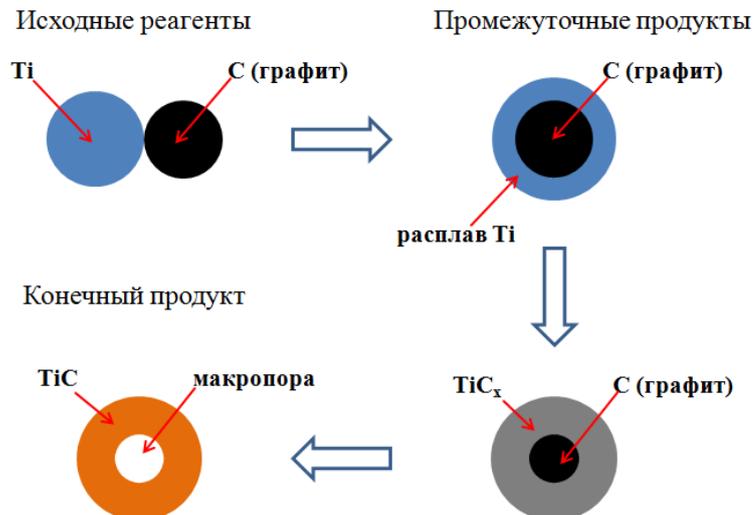


Рис. 4.30. Схема формирования карбида титана в ходе ЭТВ смеси титана и графита под давлением.

При нагреве смеси титана и графита на стадии предвзрывного нагрева происходит растворение оксидной пленки на частицах титана и формирование поверхности контакта между реагентами. После плавления титана происходит его растекание по частицам графита и их растворением. При этом электрическое сопротивление образца плавно уменьшается. Характерной особенностью этого режима является процесс рекристаллизации нестехиометрического карбида титана с участием расплавленного титана.

В заключение данной главы можно отметить, что осуществление электротеплового взрыва смеси титан-сажа в условиях квазиизостатического сжатия приводит к реализации взаимодействия реагентов по твердофазному механизму, а при замене сажи на графит происходит смена механизма реакции между титаном и углеродом с твердофазного на жидкофазный. Это объясняется низкой реакционной способностью графита из-за меньшей удельной поверхности и большей структурности (графитизации) по сравнению с сажей [225].

Выводы к главе 4

1. Изучено влияние электрического напряжения и давления на параметры и режимы ЭТВ смеси титана и сажи в электропроводной среде из порошка карбида титана в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что при давлении 24 МПа в зависимости от приложенного электрического напряжения реализуются три режима экзотермического взаимодействия: при 4 В – подкритический, при 5 и 6 В – воспламенение на оси, при 9 В – зажигание на поверхности образца. Показано, что с увеличением давления температура воспламенения увеличивается, а максимальная температура ЭТВ уменьшается.
2. Изучено влияние электрического напряжения на параметры ЭТВ смеси титана и сажи в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что при давлении 48 МПа увеличение электрического напряжения от 5 до 11 В приводит к уменьшению времени предвзрывного

- нагрева от 6,1 до 1,2 с, уменьшению температуры воспламенения от 1100 К до 540 К и увеличению максимальной температуры от 2560 К до 3150 К.
3. Изучено влияние электрического напряжения на параметры ЭТВ смеси титана и графита в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что при давлении 48 МПа увеличение электрического напряжения от 6 до 10 В приводит к уменьшению времени предвзрывного нагрева от 7 до 1 с, уменьшению температуры воспламенения от 1940 К до 1660 К и увеличению максимальной температуры от 2500 К до 2700 К.
 4. Изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ в системе титан–углерод. Определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смесях титан-сажа и титан-графит при давлении 48 МПа. Показано, что максимальные значения скорости нагрева в смесях титан-сажа и титан-графит равны 110000 и 13000 К/с, а максимальные значения объемных мощностей тепловыделения 274 и 37 кВт/см³.
 5. Изучено формирование фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ смеси титана и сажи в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что на стадии предвзрывного нагрева на частицах титана по твердофазному механизму формируется слой нестехиометрического карбида титана толщиной 1 мкм, а при тепловом взрыве происходит превращение реагентов в стехиометрический карбид титана.
 6. Изучено формирование фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ смеси титана и графита в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что при тепловом взрыве происходит растворение частиц графита в жидком титане с образованием нестехиометрического титана и графита.
 7. Электротепловым взрывом смеси титана и сажи при давлении 96 МПа и напряжении 11 В синтезирован плотный материал из стехиометрического карбида титана с размером зерна 20÷50 мкм, плотностью $\rho=4,9$ г/см³ и микротвердостью $HV=28\pm 3$ ГПа.

Глава 5. Электротепловой взрыв в системе тантал–углерод

В пятой главе представлены экспериментальные результаты исследования макрокинетики электротеплового взрыва в системе тантал–углерод в условиях квазиизостатического сжатия и свойств синтезированного карбида тантала. Эксперименты проводились на порошковой смеси тантала и сажи стехиометрического состава [226].

5.1. Макрокинетика электротеплового взрыва смеси тантал-сажа в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия Закономерности и режимы ЭТВ

На рис. 5.1 представлены экспериментальные данные изменения температуры и электрических параметров образца, полученные в ходе ЭТВ смеси тантала и сажи в диэлектрической инертной среде при давлении $P=96$ МПа. При электрическом напряжении $U=3$ В тепловой взрыв не происходит и реализуется подкритический режим (кривые 1). При напряжениях $U \geq 4$ В происходит тепловой взрыв и реализуется режим воспламенения на оси образца (кривые 2-5). На кривых имеется характерный излом, соответствующий моменту воспламенения смеси и разделяющий стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва (отмечено пунктирными линиями).

На термограммах видно, что увеличение электрического напряжения на образце от 4 до 11 В приводит к уменьшению времени предвзрывного нагрева от 7,3 до 1,1 с, уменьшению температуры воспламенения от 930 К до 480 К и не влияет на максимальную температуру, которая соответствует температуре плавления оксида тантала (TaO_x) 2000 К (рис. 5.1a). Низкая температура воспламенения обусловлена интенсификацией диффузионных процессов при протекании электрического тока большой плотности в условиях давления.

Изменение параметров ЭТВ связано с взаимодействием реагентов на стадии предвзрывного нагрева. Образование продукта уменьшает запас химической энергии и увеличивает теплопроводность образца ($\lambda(TaC) \sim 20$ Вт/м·град) по

сравнению с исходной смесью ($\lambda(\text{сажа}) \sim 0,1$ Вт/м·град). Это приводит к смещению условий срыва теплового равновесия между теплоприходом и теплоотводом в область более высоких температур.

На стадии предвзрывного нагрева происходит растворение оксидной пленки на поверхности частиц тантала и формирование электрических контактов между реагентами в условиях сжатия, а электрическое сопротивление образца уменьшается на 90 % от начального значения (рис. 5.1г).

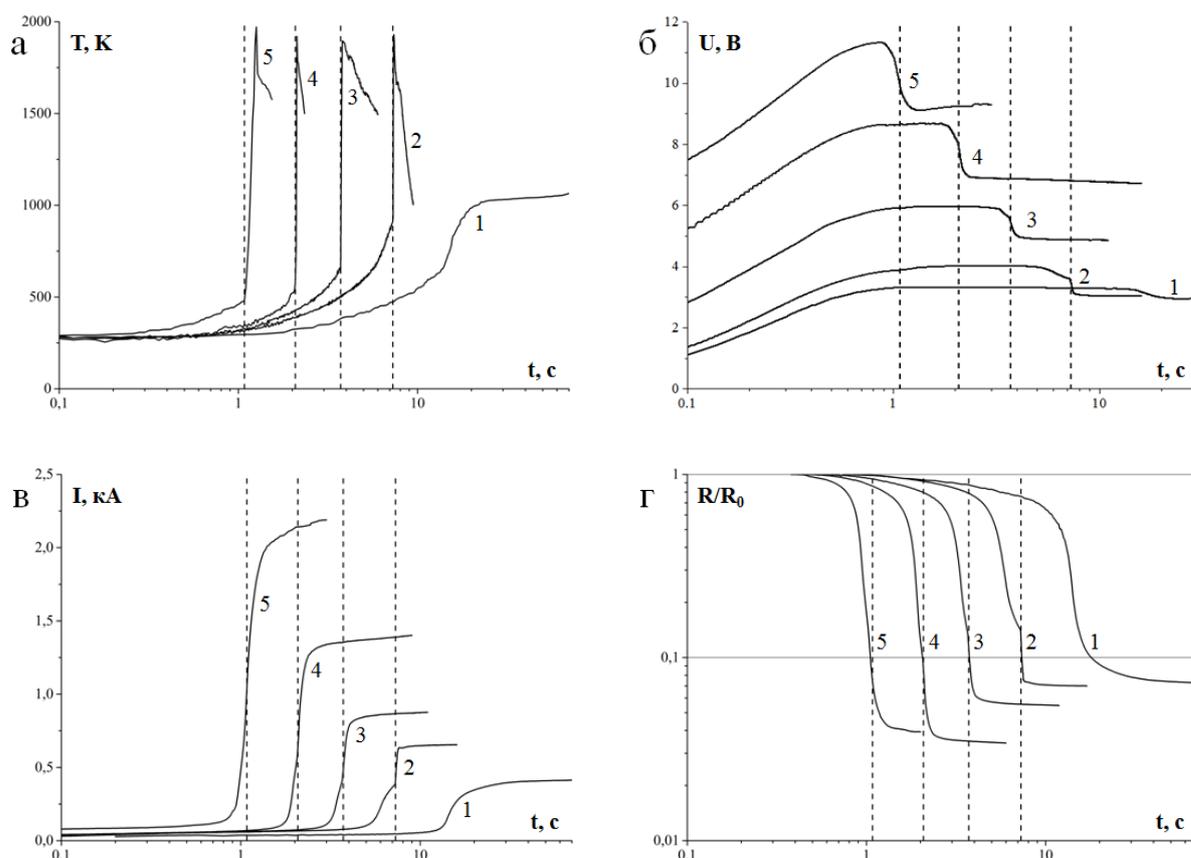


Рис. 5.1. Зависимости изменения температуры (а), электрического напряжения (б), тока (в) и относительного сопротивления (г) образца в ходе ЭТВ смеси тантал-сажа при $P=96$ МПа и напряжениях U : 1) 3; 2) 4; 3) 6; 4) 9; 5) 11 В.

При воспламенении наблюдается резкое изменение электрических параметров, связанное с интенсивным образованием продуктов реакции на стадии теплового взрыва. Увеличение температуры и электрического тока происходит одновременно за время $80 \div 120$ мс. При увеличении напряжения от 3 до 11 В

максимальное значение электрического тока увеличивается от 0,4 до 2,1 кА, а плотность тока от 350 до 1860 А/см² (рис. 5.1в).

На рис. 5.2 представлены зависимости скорости изменения электрического тока образца в ходе ЭТВ смеси тантала и сажи, полученные при различных напряжениях. На зависимости dI/dt в подкритическом режиме присутствует один максимум (кривая 1), а при тепловом взрыве два (кривые 2-5). Первый соответствует стадии предзрывного нагрева, второй – стадии теплового взрыва. Точка локального минимума разделяет стадии и соответствует моменту воспламенения (отмечено пунктирными линиями).

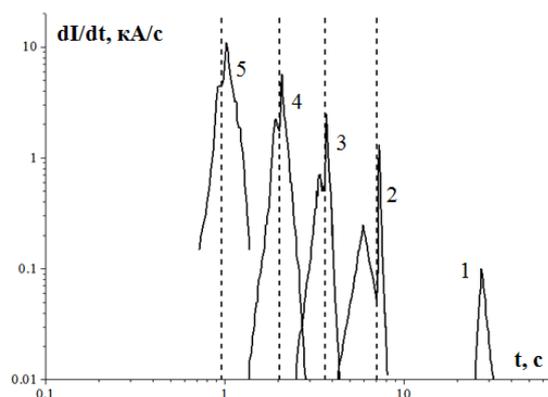


Рис. 5.2. Зависимости скорости изменения электрического тока образца в ходе ЭТВ смеси тантал-сажа при $P=96$ МПа и напряжениях U :
1) 3; 2) 4; 3) 6; 4) 9; 5) 11 В.

Макрокинетика тепловыделения

На рис. 5.3 представлены зависимости скорости изменения температуры и объемной мощности тепловыделения в смеси тантала и сажи при прямом нагреве. После воспламенения происходит увеличение скорости экзотермического нагрева и объемной мощности тепловыделения до максимальных значений, связанное с тепловым ускорением реакции, а затем уменьшение, связанное с выгоранием реагентов. При увеличении электрического напряжения максимальное значение скорости нагрева уменьшается от 25000 до 19000 К/с (рис. 5.3а).

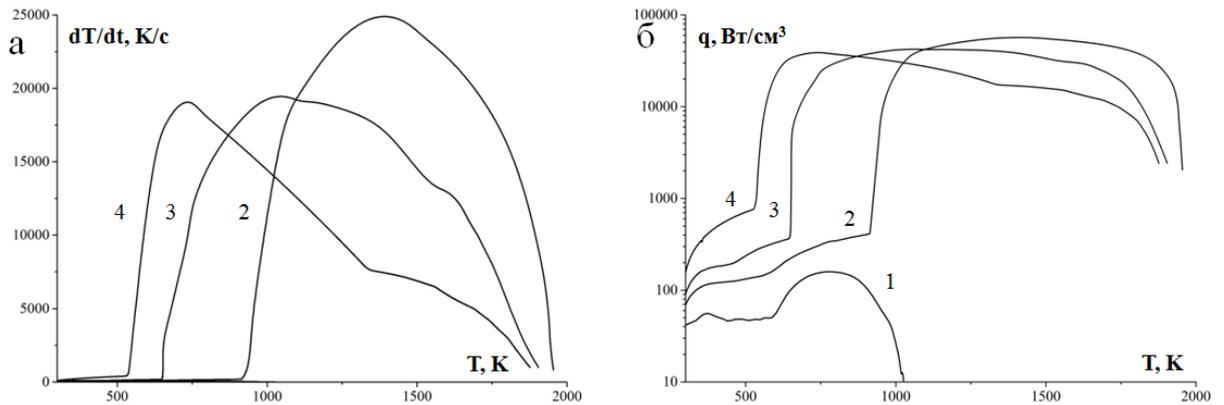


Рис. 5.3. Зависимости скорости изменения температуры (а) и объемной мощности тепловыделения (б) в ходе ЭТВ смеси тантал-сажа при $P=96$ МПа и напряжениях U : 1) 3; 2) 4; 3) 6; 4) 9; 5) 11 В.

На графике зависимости объемной мощности тепловыделения от температуры можно выделить две основные области: 1) область сильной зависимости от температуры, характер которой приближается к экспоненциальной; 2) область слабой зависимости от температуры. С увеличением электрического напряжения происходит уменьшение максимального значения объемной мощности тепловыделения при высокотемпературном взаимодействии тантала и сажи. При $P=96$ МПа и $U=4, 6$ и 9 В максимальные значения объемной мощности тепловыделения в смеси титана и сажи равны 57, 42 и 39 кВт/см³ (рис. 5.3б).

Анализ продуктов реакционного взаимодействия

Для выяснения кинетических особенностей высокотемпературного взаимодействия тантала и сажи рассмотрим формирование фазового состава и микроструктуры продукта, полученного в подкритическом режиме ЭТВ и при тепловом взрыве. В подкритическом режиме образец нагревали джоулевым теплом при давлении $P=96$ МПа и напряжении $U=3$ В в течение 75 с до температуры 1050 К.

На рис. 5.4 представлена микроструктура продукта ЭТВ смеси тантала и сажи, полученного в подкритическом режиме. Видны крупные частицы тантала, покрытые нестехиометрическим карбидом тантала (рис. 5.4а, б). По данным

энергодисперсионного анализа на частицах тантала содержатся 4 % мас. кислорода в виде оксида тантала (область анализа отмечена кругом). На поверхности частиц сажи, не имеющих прямого контакта с частицами тантала, формируется слой нестехиометрического карбида тантала толщиной порядка 10 нм (рис. 5.4в, г). Это указывает на то, что при взаимодействии имеет место газотранспортный перенос тантала на углерод. Т.к. температура нагрева была меньше температуры плавления реагентов, то взаимодействие проходило по твердофазному механизму.

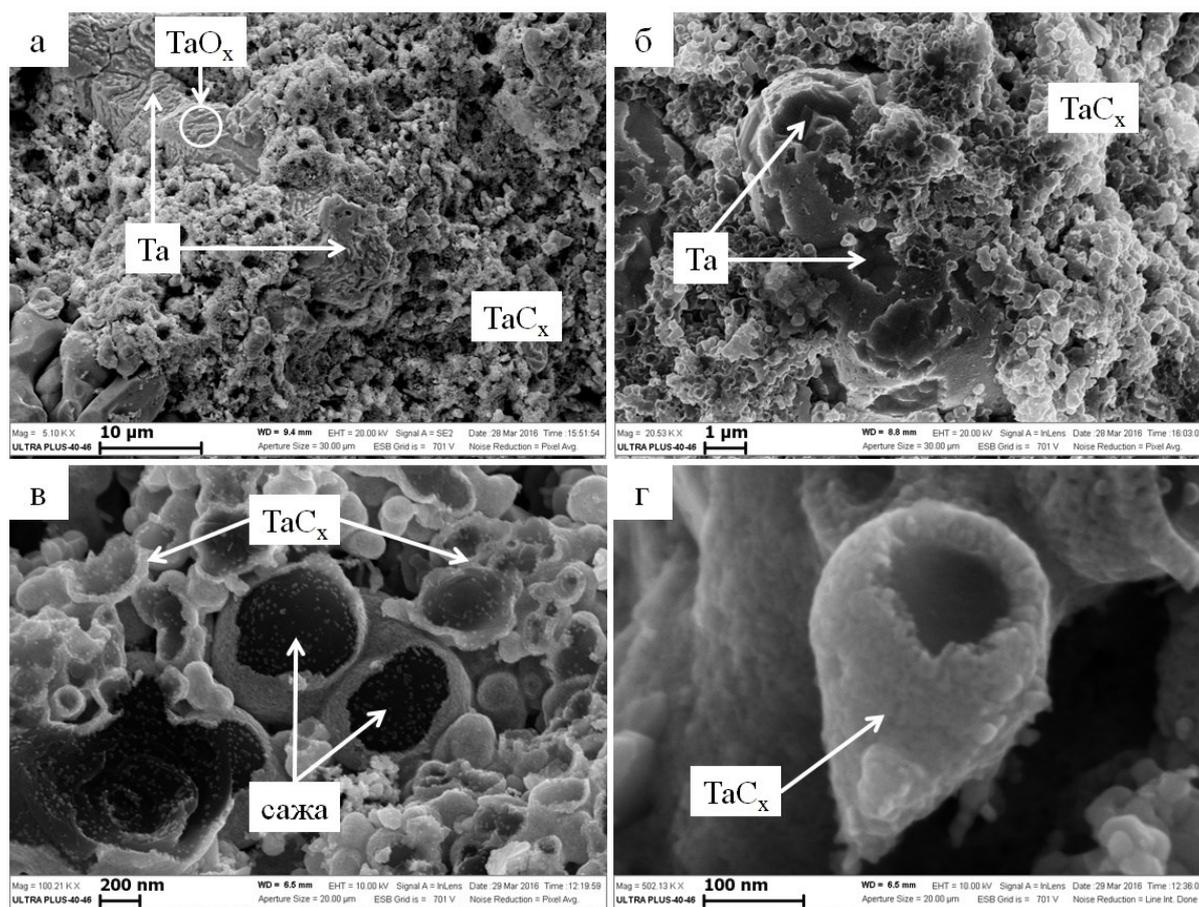


Рис. 5.4. Микроструктура продукта взаимодействия в смеси тантал-сажа после $t=75$ с джоулева нагрева при $P=96$ МПа и $U=3$ В.

На рис. 5.5 представлена дифрактограмма продукта ЭТВ смеси тантала и сажи в диэлектрической среде. По данным рентгенофазового анализа продукт состоит из стехиометрического карбида тантала, что указывает на полное превращение исходных реагентов.

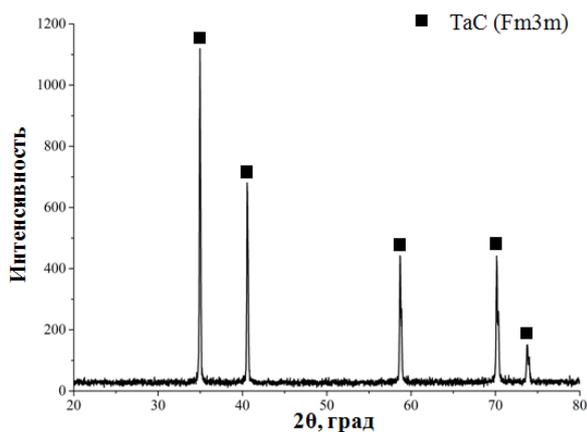


Рис. 5.5. Дифрактограмма продукта ЭТВ смеси тантал-сажа в диэлектрической среде при $P=96$ МПа и $U=9$ В.

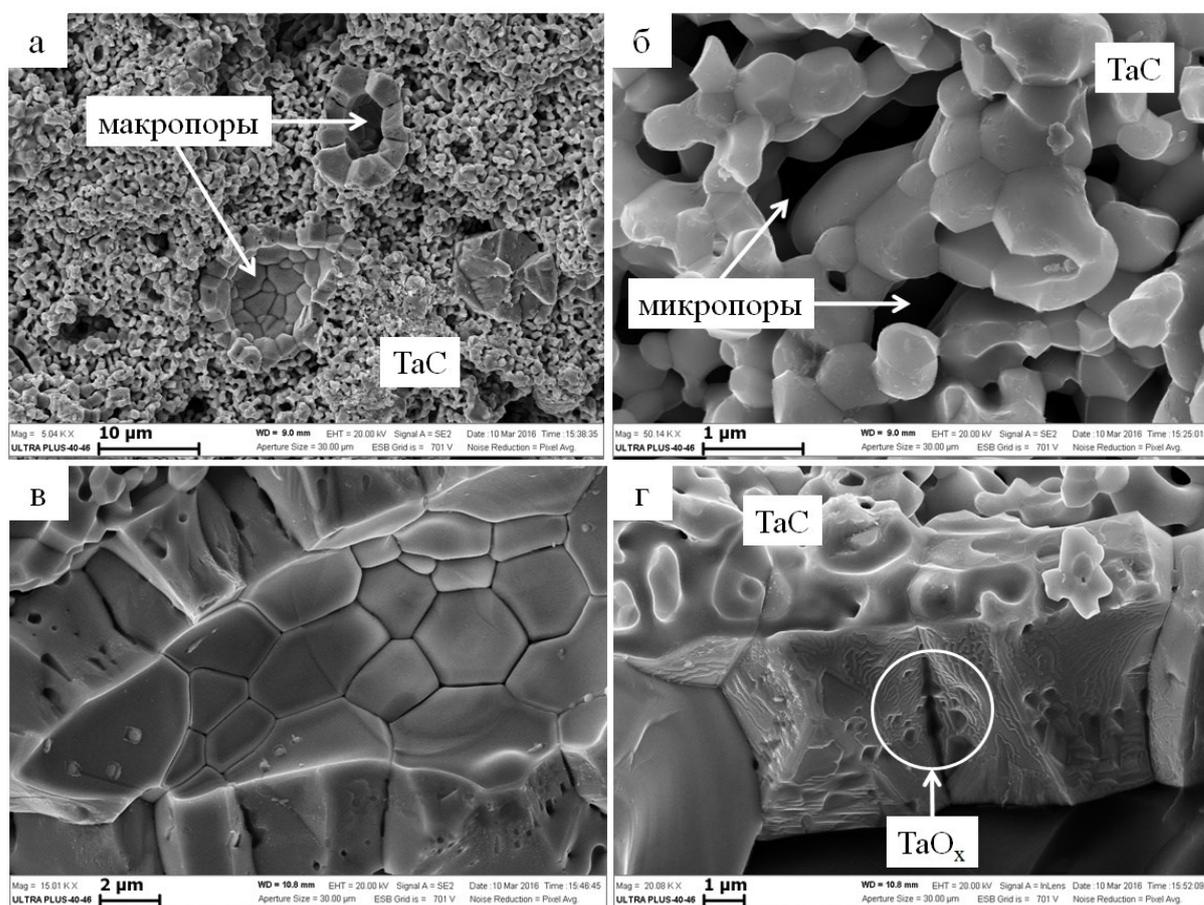


Рис. 5.6. Микроструктура продукта ЭТВ смеси тантал-сажа в диэлектрической среде при $P=96$ МПа и $U=9$ В.

На рис. 5.6 представлена микроструктура продукта ЭТВ смеси тантала и сажи в диэлектрической среде. Микроструктура содержит частицы карбида тантала с размерами 0,5 и 10 мкм. Частицы размером 10 мкм представляют собой полые сферы, состоящие из плотно прилегающих зерен, на границах которых по

данным энергодисперсионного анализа содержится 6 % мас. кислорода в виде оксида тантала (область анализа отмечена кругом) (рис. 5.6в, г).

На рис. 5.7 представлена микроструктура плотного продукта ЭТВ смеси тантала и сажи в диэлектрической среде. Одновременное воздействие высокой температуры и давления приводит к интенсивному спеканию и консолидации продуктов экзотермического синтеза. При этом формируются сплошные зерна размером $20\div 50$ мкм, имеющие между собой плотный контакт. Плотность и микротвердость по Виккерсу синтезированного карбида тантала составили $\rho=14,0$ г/см³ (97 % от теоретической) и $HV=16\pm 2$ ГПа.

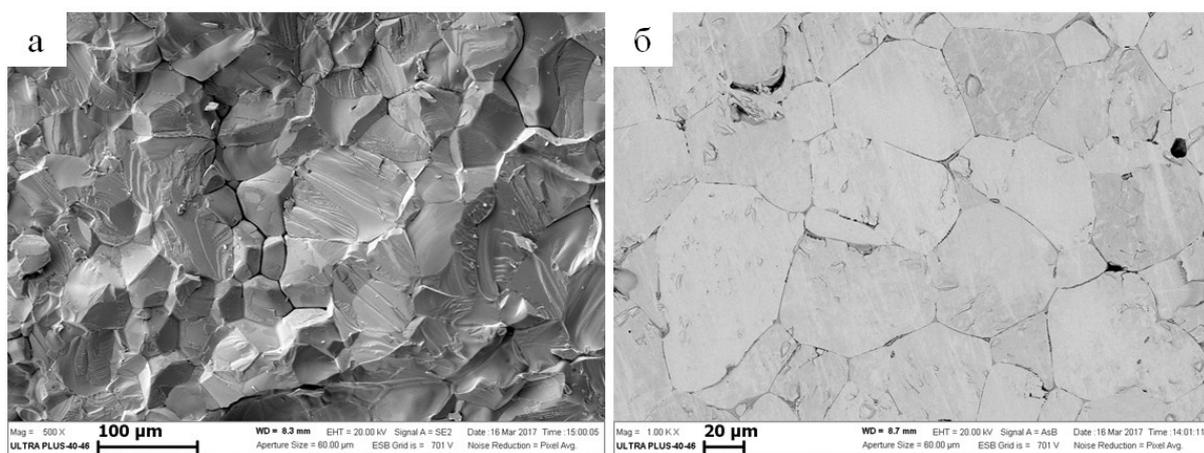


Рис. 5.7. Микроструктура плотного продукта ЭТВ смеси тантал-сажа в диэлектрической среде при $P=96$ МПа и $U=11$ В.

Механизм реакции и формирование конечного продукта

На основе полученных экспериментальных результатов для описания механизма взаимодействия тантала и сажи при ЭТВ под давлением рассмотрим схему формирования промежуточного и конечного продукта (рис. 5.8).

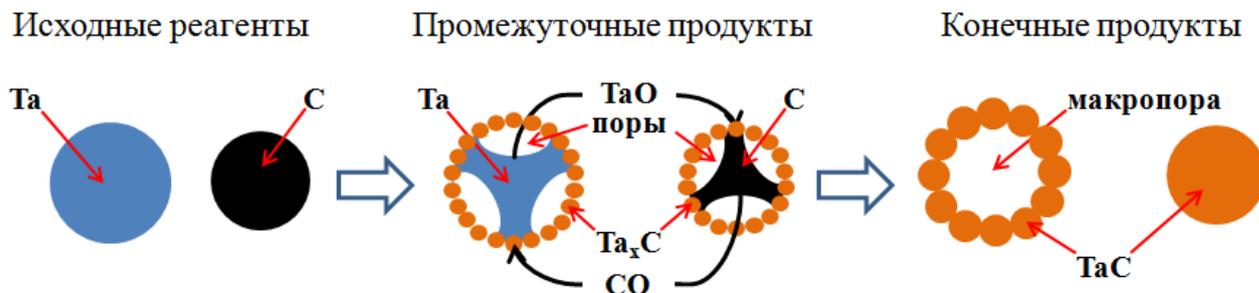


Рис. 5.8. Схема формирования карбида тантала в ходе ЭТВ смеси тантала и сажи под давлением.

Взаимодействие тантала и углерода в местах контакта происходит по твердофазному механизму. В ходе ЭТВ происходит плавление оксида тантала присутствующего в смеси, т.к. максимальная температура ЭТВ соответствует его температуре плавления (~2000 К). Летучие пары оксида тантала взаимодействуют с углеродом. На поверхности частиц сажи в условиях избытка углерода последовательно протекают реакции восстановления тантала и образования слоя карбида тантала из частиц размером 10-15 нм:



Образовавшийся оксид углерода взаимодействует с танталом.



Таким образом, мелкие частицы карбида тантала формировались путем газотранспортного переноса оксида тантала, а полые частицы с участием расплавленного оксида тантала. Известно, что если твердое вещество реагирует с жидким с получением твердого продукта плавящегося при температуре процесса, то диффузионный слой продукта непрерывно нарастает с одной стороны и переходит в жидкую область с другой. Ширина первичных продуктов при этом остается практически постоянной и не зависит от количества жидкой фазы [227].

Выводы к главе 5

1. Изучено влияние электрического напряжения на режимы и параметры ЭТВ смеси тантала и сажи в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что при давлении 96 МПа и электрическом напряжении 3 В реализуется подкритический режим, а при напряжениях больше 4 В реализуется режим воспламенения на оси образца. Показано, что увеличение электрического напряжения от 4 до 11 В приводит к уменьшению времени предвзрывного нагрева от 7,3 до 1,1 с, уменьшению температуры воспламенения от 930 К до 480 К и не влияет на максимальную температуру 2000 К.

2. Изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ в системе тантал–углерод. Определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смеси тантал-сажа при давлении 96 МПа. Показано, что при увеличении электрического напряжения максимальное значение скорости нагрева уменьшается от 25000 до 19000 К/с, а максимальное значение объемной мощности тепловыделения уменьшается от 57 до 39 кВт/см³.
3. Изучено формирование фазового состава и микроструктуры продукта ЭТВ реакционной смеси тантала и сажи в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что на стадии предвзрывного нагрева происходит взаимодействие по твердофазному механизму с образованием нестехиометрического карбида тантала, а при тепловом взрыве происходит превращение реагентов в стехиометрический карбид тантала. Показано, что при давлении 96 МПа и напряжении 9 В образуются сплошные частицы размером 0,5 мкм и полые частицы размером 10 мкм.
4. Электротепловым взрывом смеси тантала и сажи при давлении 96 МПа и напряжении 11 В синтезирован плотный материал из стехиометрического карбида тантала с размером зерна 20÷50 мкм, плотностью $\rho=14,0$ г/см³ и микротвердостью $HV=16\pm 2$ ГПа.

Общие выводы по работе

1. Разработана одномерная математическая модель электротеплового взрыва цилиндрического реакционного образца в электропроводной и диэлектрической средах. Рассчитаны температурные и концентрационные профили в образце и окружающей инертной среде в зависимости от объемной мощности электрического нагрева и соотношения удельных электросопротивлений образца и окружающей среды. Показано, что протекание ЭТВ образца в электропроводной среде возможно в режимах воспламенения на оси и зажигания на поверхности, а протекание ЭТВ образца в диэлектрической среде происходит только в режиме воспламенения на оси.
2. Разработаны экспериментальные методики ЭТВ реакционного образца в электропроводной и диэлектрической порошковых средах в условиях квазиизостатического сжатия. Изучено влияние электрического напряжения и давления на параметры и режимы ЭТВ смеси титан-сажа, окруженной порошком карбида титана. Показано, что при давлении 24 МПа в зависимости от приложенного электрического напряжения реализуются три режима экзотермического взаимодействия: при 4 В – подкритический, при 5 и 6 В – воспламенение на оси, при 9 В – зажигание на поверхности образца. Соответствующие тепловые режимы получены при численных расчетах на основе математической модели ЭТВ, что указывает на качественное соответствие расчетных и экспериментальных результатов. Показано, что с увеличением давления температура воспламенения увеличивается, а максимальная температура ЭТВ уменьшается.
3. Экспериментально изучено влияние электрического напряжения на параметры ЭТВ в системах титан–углерод и тантал–углерод в диэлектрической среде в условиях квазиизостатического сжатия. Установлено, что низкие температуры воспламенения связаны с интенсификацией диффузионных процессов при протекании электрического тока большой плотности в условиях давления. Показано, что с уменьшением

электрического напряжения время предвзрывного нагрева и температура воспламенения увеличиваются, а максимальная температура ЭТВ уменьшается. Установлено, что изменение параметров ЭТВ связано с образованием продукта на стадии предвзрывного нагрева, который меняет тепло- и электрофизические характеристики реакционной смеси.

4. Методами рентгенофазового и микроструктурного анализов изучен механизм формирования продуктов взаимодействия в смесях титан-сажа и тантал-сажа на стадии предвзрывного нагрева ЭТВ. Показано, что в смеси титан-сажа на частицах титана формируется слой карбида титана толщиной 1 мкм, а в смеси тантал-сажа на частицах сажи формируется слой карбида тантала толщиной 10 нм, что указывает на газотранспортный массоперенос тантала. Установлено, что взаимодействие в смесях титан-сажа и тантал-сажа начинается при температурах существенно меньших, чем температуры плавления реагентов и указывает на твердофазный механизм.
5. На основе сопоставительного анализа тепловых и электрических параметров проведена экспериментальная диагностика режимов протекания ЭТВ. Показано, что на стадии теплового взрыва время увеличения от температуры воспламенения до максимальной температуры ЭТВ совпадает со временем увеличения электрического тока. Одновременное изменение температуры и электрического тока указывает на протекание реакции во всем объеме исследуемого образца.
6. Экспериментально изучена макрокинетика тепловыделения при ЭТВ в системах титан–углерод и тантал–углерод. Определены скорости нагрева и объемные мощности тепловыделения при экзотермическом взаимодействии в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. Показано, что максимальные значения скорости нагрева в смесях титан-сажа, титан-графит и тантал-сажа равны 110, 13 и 25 кК/с, а максимальные значения объемных мощностей тепловыделения – 274, 37 и 57 кВт/см³.

7. Экспериментально изучена возможность синтеза плотных материалов в системах титан–углерод и тантал–углерод методом ЭТВ под давлением в электропроводной и диэлектрической средах. Показано, что оптимальным способом является прямой нагрев исходного образца электрическим током. Получены образцы стехиометрических карбида титана и карбида тантала с минимальными остаточными пористостями 1 % и 3 %. Микротвердости плотных карбидов составили 28 ± 3 ГПа и 16 ± 2 ГПа, соответственно для карбида титана и карбида тантала. Установлено, что ЭТВ под давлением является эффективным одностадийным способом синтеза плотных тугоплавких керамических материалов.

Благодарности

Выражаю искреннюю благодарность за полезные советы и помощь в работе заведующему лабораторией энергетического стимулирования физико-химических процессов (ЭСФХП), д.ф.-м.н. Щербакову В.А., первому научному руководителю, д.ф.-м.н. Бостанджияну С.А., д.ф.-м.н. Телепе В.Т., д.ф.-м.н. Штейнбергу А.С., а также всем сотрудникам ИСМАН, принимавшим непосредственное участие в получении представленных в диссертации научных результатов.

Список литературы

1. Мержанов, А.Г. Концепция развития горения и взрыва как области научно-технического прогресса / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: Территория, 2001. – 176 с.
2. Шленский, О.Ф. Горение и взрыв материалов / О.Ф. Шленский. – М.: Машиностроение, 2012. – 216 с.
3. Зельдович, Я.Б. Математическая теория горения и взрыва / Я.Б. Зельдович, Г.И. Баренблатт, В.Б. Либрович, Г.М. Махвиладзе. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
4. Мержанов, А.Г. Нелинейные эффекты в макроскопической кинетике / А.Г. Мержанов, Э.Н. Руманов // Успехи физических наук. – 1987. – Т. 151. – № 4. – С. 553-593.
5. Столин, А.М. Критические условия теплового взрыва при наличии химических и механических источников тепла / А.М. Столин, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1971. – Т. 7. – № 4. – С. 502-510.
6. Гонтковская, В.Т. Особенности теплового взрыва в системах с сильным самоторможением / В.Т. Гонтковская, А.В. Городецков, А.Н. Перегудов, В.В. Барзыкин // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32. – № 4. – С. 77-79.
7. Мержанов, А.Г. Тепловые волны в химии / А.Г. Мержанов // В сборнике: Тепломассообмен в процессах горения. – 1980. – С. 36-58.
8. Дик, И.Г. Границы вырождения теплового взрыва в системе с дополнительным источником тепла / И.Г. Дик // Физика горения и взрыва. – 1980. – Т. 16. – № 1. – С. 133-136.
9. Бостанджиян, С.А. Тепловой взрыв кольцевого слоя при граничных условиях третьего рода / С.А. Бостанджиян // Физика горения и взрыва. – 2011. – Т. 47. – № 6. – С. 56-61.
10. Мержанов, А.Г. Теория теплового взрыва: от Н.Н. Семенова до наших дней / А.Г. Мержанов, В.В. Барзыкин, В.Г. Абрамов // Химическая физика. – 1996. – Т. 15. – № 6. – С. 3-44.
11. Барзыкин, В.В. Тепловые режимы экзотермических реакций / В.В. Барзыкин. – Черноголовка: ИСМАН, 2004. – 311 с.

12. Князик, В.А. Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительным (нехимическим) источником тепловыделения / В.А. Князик, А.С.Штейнберг // Доклады Академии наук. – 1993. – Т. 328. – № 5. – С. 580-584.
13. Амосов, А.П. Тепловая теория воспламенения: учебное пособие / А.П. Амосов. – Куйбышев: КПТИ, 1982. – 94 с.
14. Merzhanov, A.G. Thermal explosion of explosives and propellants. A review / A.G. Merzhanov, V.G. Abramov // Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 1981. – Vol. 6. – No. 5. – P. 130-148.
15. Мержанов, А.Г. Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов / А.Г. Мержанов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72. – № 4. – С. 323-345.
16. Эйринг, Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. – М.: Мир, 1983. – 528 с.
17. Эмануэль, Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.
18. Старк, Д.П. Диффузия в твердых телах / Д.П. Старк. – М.: Энергия, 1980. – 239 с.
19. Франк-Каменецкий, Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
20. Берлин, А.А. Макрокинетика / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 48-54.
21. Замараев, К.И. Химическая кинетика: в 3 частях / К.И. Замараев. – Новосибирск: НГУ, 2004.
22. Дьяченко, А.Н. Химическая кинетика гетерогенных процессов / А.Н. Дьяченко, В.В. Шагалов. – Томск: ТПУ, 2014. – 102 с.
23. Евстигнеев, В.В. Макрокинетика неизотермического взаимодействия и процессы структурообразования в гетерогенных системах / В.В. Евстигнеев, В.Ю. Филимонов, О.И. Хомутов, В.И. Яковлев. – Новосибирск: Наука, 2006. – 411 с.

24. Смоляков, В.К. Макроструктурные превращения в процессах безгазового горения / В.К. Смоляков // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 3. – С. 55-61.
25. Некрасов, Е.А. К теории безгазового горения с фазовыми превращениями / Е.А. Некрасов, А.М. Тимохин, А.Т. Пак // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 5. – С. 79-85.
26. Цивилев, Р.П. Поверхность контакта порошкообразных веществ и скорость их взаимодействия в твердой фазе / Р.П. Цивилев // Неорганические материалы. – 1986. – Т. 22. – № 3. – С. 442-445.
27. Кирдяшкин, А.И. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 6. – С. 10-15.
28. Андреев, В.А. Особенности капиллярного массопереноса в волне горения многокомпонентных гетерогенных систем / В.А. Андреев, Е.А. Левашов, В.М. Мальцев, Н.Н. Хавский // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24. – № 2. – С. 73-77.
29. Ландау, Л.Д. Теоретическая физика. Том VI. Гидродинамика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – 736 с.
30. Кирдяшкин, А.И. Капиллярные гидродинамические явления в процессе безгазового горения / А.И. Кирдяшкин, В.Д. Китлер, В.Г. Саламатов, Р.А. Юсупов, Ю.М. Максимов // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 6. – С. 31-39.
31. Браун, М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – 360 с.
32. Болдырев, В.В. Топохимия и топохимические реакции / В.В. Болдырев // Сибирский химический журнал. – 1991. – № 1. – С. 28-41.
33. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков // Соросовский образовательный журнал. – 1999. – № 4. – С. 35-39.
34. Чупахин, А.П. О принципиальных возможностях пространственного регулирования топохимических процессов / А.П. Чупахин, В.В. Болдырев //

- Известия Академии наук. Серия химическая. – 1982. – Вып. 2. – № 4. – С. 3-15.
35. Болдырев, В.В. Управление химическими реакциями в твердой фазе / В.В. Болдырев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 5. – С. 49-55.
36. Мержанов, А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян. – М.: Торус Пресс, 2007. – 336 с.
37. Merzhanov, A.G. Solid flames: discoveries, concepts, and horizons of cognition / A.G. Merzhanov // Combustion Science and Technology. – 1994. – Vol. 98. – No. 4-6. – P. 307-336.
38. Мержанов, А.Г. Научные основы, достижения и перспективы развития процессов твердопламенного горения / А.Г. Мержанов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1997. – № 1. – С. 8-32.
39. Мержанов, А.Г. Неизотермические методы в химической кинетике / А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1973. – Т. 9. – № 1. – С. 4-36.
40. Гонтковская, В.Т. Приложение метода экспоненциальных множителей к обработке экспериментальных данных по тепловому и электротепловому взрыву / В.Т. Гонтковская, И.С. Гордополова, Н.И. Озерковская, А.И. Перегудов // Физика горения и взрыва. – 1989. – Т. 25 – № 5. – С. 103-110.
41. Никольский, Б.П. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Б.П. Никольский. – Ленинград: Химия, 1987. – 879 с.
42. Штейнберг, А.С. Электротепловой взрыв – метод изучения кинетики быстропротекающих высокотемпературных реакций горения конденсированных веществ / А.С. Штейнберг, К.В. Попов // Химическая физика процессов горения и взрыва. – 2000. – Т. 2. – С. 59-61.
43. Shteinberg, A.S. Use of electrothermal explosion and electro-thermal analyser (ETA-100) for the study the kinetics of fast high-temperature reactions in SHS-ceramic systems / A.S. Shteinberg, A.A. Berlin // Advances in Science and Technology Research Journal. – 2010. – Vol. 63. – P. 203-212.
44. Князик, В.А. Автоматическая установка для изучения реакционной кинетики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.А. Князик,

- А.Е. Денисенко, Е.А. Черноморская, А.С. Штейнберг // Приборы и экспериментальный метод. – 1991. – Т. 34. – № 4. – С. 164-167.
45. Shteinberg, A.S. Kinetics of fast reactions in condensed systems: Some recent results (an autoreview) / A.S. Shteinberg, A.A. Berlin, A.A. Denisaev, A.S. Mukasyan // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2011. – Vol. 20. – No. 4. – P. 259-265.
46. Shteinberg, A.S. Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reaction: SHS aspects / A.S. Shteinberg, V.A. Knyazik // Pure and Applied Chemistry. – 1992. – Vol. 64. – No. 7. – P. 965-976.
47. Kochetov, N.A. Microstructure of heterogeneous mixtures for gasless combustion / N.A. Kochetov, A.S. Rogachev, A.N. Emel'yanov, E.V. Illarionova, V.M. Shkiro // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2004. – Vol. 40. – No. 5. – P. 564-570.
48. Knyazik, V.A. Thermal analysis of high-speed high-temperature reactions of refractory carbide synthesis / V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg, V.I. Gorovenko // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 1993. – Vol. 40. – No. 1. – P. 363-371.
49. Мешков, В.В. О методе расчета технологических параметров процесса электроспекания проводящих порошков / В.В. Мешков, Н.К. Мышкин, А.И. Свириденко // Порошковая металлургия. – 1984. – № 3. – С. 36-39.
50. Белоусов, В.Я. Некоторые закономерности инициирования СВ-синтеза при прямом электронагреве / В.Я. Белоусов, А.В. Пилипченко, Л.Д. Луцак // Порошковая металлургия. – 1988. – № 10. – С. 65-68.
51. Мышкин, Н.К. Электрические контакты / Н.К. Мышкин, В.В. Кончиц, М. Браунович. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 560 с.
52. Буренков, Г.Л. Динамика межчастичных взаимодействий сферических металлических порошков при электроспекании / Г.Л. Буренков, А.И. Райченко, А.М. Сураева // Порошковая металлургия. – 1987. – № 9. – С. 25-29.

53. Буренков, Г.Л. Макроскопический механизм образования межчастичного контакта при спекании порошков электрическим током / Г.Л. Буренков, А.И. Райченко, А.М. Сураева // Порошковая металлургия. – 1989. – № 3. – С. 33-39.
54. Knyazik, V.A. Macrokinetics of high-temperature titanium interaction with carbon under electrothermal explosion conditions / V.A. Knyazik, A.G. Merzhanov, V.B. Solomonov, A.S. Shteinberg // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1985. – Vol. 21. – No. 3. – P. 333-337.
55. Popov, K.V. Study of high-temperature reaction of Ti with B by the method of electrothermal explosion / K.V. Popov, V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1993. – Vol. 29. – No. 1. – P. 77-81.
56. Gorovenko, V.I. High-temperature interaction between silicon and carbon / V.I. Gorovenko, V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg // Ceramics International. – 1993. – Vol. 19. – No. 2. – P. 129-132.
57. Shteinberg, A.S. Electrocombustion / A.S. Shteinberg, V.A. Knyazik // Combustion, detonation, shock waves. Proceedings of the Zel'dovich memorial – International conference on combustion. – 1995. – P. 358-372.
58. White, J.D.E. Thermal explosion in Al–Ni system: influence of mechanical activation / J.D.E. White, R.V. Reeves, S.F. Son, A.S. Mukasyan // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113. – No. 48. – P. 13541-13547.
59. Lin, Y.C. Kinetics study in Ti–Fe₂O₃ system by electro-thermal explosion method / Y.C. Lin, A.S. Shteinberg, P.J. McGinn, A.S. Mukasyan // International Journal of Thermal Sciences. – 2014. – Vol. 84. – P. 369-378.
60. Берлин, А.А. Экспериментальное исследование получения слоистых композиционных материалов методом электротеплового взрыва. Оценка остаточных напряжений / А.А. Берлин, А.С. Штейнберг, Е.И. Краснов, А.А. Шавнев, С.Б. Ломов, В.М. Серпова // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № S6. – С. 5-10.
61. Hendaoui, A. One-step synthesis and densification of Ti-Al-C-based cermets by ETEPC / A. Hendaoui, D. Vrel, A. Amara, N. Fagnon, P. Langlois, M. Guérioune

- // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2009. – Vol. 18. – No. 4. – P. 263-266.
62. Sehab, N. Mechanical activation-assisted electro-thermal explosion synthesis of the Ti_2AlC phase / N. Sehab, A. Amara, Y. Mebdoua // Materials and Manufacturing Processes. – 2017. – Vol. 32. – No. 11. – P. 1260-1264.
63. Chakri, N.E. Synthesis of Ti_3SiC_2 -bicide based ceramic by electro-thermal explosion / N.E. Chakri, Z. Habes, A. Toubal, B. Bendjemil // Advances in Chemical Engineering and Science. – 2014. – Vol. 4. – P. 242-249.
64. Shcherbakov, V.A. Exothermic synthesis and consolidation of single-phase ultra-high-temperature composite Ta_4ZrC_5 / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, S.G. Vadchenko, M.I. Alymov // Doklady Chemistry. – 2019. – Vol. 488. – No. 1. – P. 242-245.
65. Shcherbakov, V.A. Ultra-high-temperature composite Hf_4ZrC_5 produced by electro-thermal explosion under pressure / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, M.I. Alymov // Doklady Chemistry. – 2021. – Vol. 496. – No. 2. – P. 38-41.
66. Щербаков, В.А. Экзотермический синтез бинарных твердых растворов на основе карбидов гафния и циркония / В.А. Щербаков, А.Н. Грядун, М.И. Алымов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2021. – № 4. – С. 30-37.
67. Щербаков, В.А. Синтез керамики Ta_4HfC_5 с субмикронной структурой методом электротеплового взрыва под давлением / В.А. Щербаков, А.Н. Грядун, И.Е. Семенчук, Д.Ю. Ковалев, А.Е. Сычев, М.И. Алымов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т. 501. – № 1. – С. 43-48.
68. Цитрин, А.И. Нестационарная конечно-элементная модель температурного поля при прямом электронагреве порошковой смеси / А.И. Цитрин, В.Я. Белоусов, А.В. Пилипченко, А.Н. Хомченко, Л.Д. Луцак // Порошковая металлургия. – 1988. – № 3. – С. 5-11.

69. Горельский, В.А. Компьютерное моделирование электротеплового взрыва в системе Ni+Al / В.А. Горельский, А.С. Штейнберг, А.Ю. Смолин // Химическая физика. – 2001. – Т. 20. – № 10. – С. 28-34.
70. Aldushin, A.P. Macrokinetic analysis of refractory compound synthesis using the electro-thermal explosion method / A.P. Aldushin // Advanced Materials & Technologies. – 2019. – No. 2. – P. 3-7.
71. Shiryayev, A.A. Thermodynamic of SHS: modern approach / A.A. Shiryayev // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1995. – Vol. 4. – No. 4. – P. 351-362.
72. Gusev, A.I. Phase equilibria, phases and compounds in the Ti–C system / A.I. Gusev // Russian Chemical Reviews. – 2002. – Vol. 71. – No. 6. – P. 439-463.
73. Шкиро, В.М. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // В сборнике: Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – С. 253-258.
74. Nekrasov, E.A. Effect of capillary spreading on combustion-wave propagation in gas-free system / E.A. Nekrasov, Yu.M. Maksimov, M.Kh. Ziatdinov, A.S. Shteinbegr // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1978. – Vol. 14. – No. 5. – P. 575-581.
75. Шкиро, В.М. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12. – № 6. – С. 945-948.
76. Григорьев, Ю.М. Исследование кинетики гетерогенных реакций электротермографическим методом / Ю.М. Григорьев, Ю.А. Гальченко, А.Г. Мержанов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1974. – Вып. 4. – № 9. – С. 76-81.
77. Vadchenko, S.G. Investigation of the mechanism of the ignition and combustion of the systems Ti+C, Zr+C by an electrothermographic method / S.G. Vadchenko, Y.M. Grigor'ev, A.G. Merzhanov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 1976. – Vol. 12. – No. 5. – P. 606-612.

78. Рогачев, А.С. Структура превращения при безгазовом горении систем титан-углерод, титан-бор / А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, А.Г. Мержанов // Доклады Академии наук. – 1987. – Т. 297. – № 6. – С. 1425-1428.
79. Мержанов, А.Г. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / А.Г. Мержанов, А.С. Рогачев, А.С. Мукасян, Б.М. Хусид // Физика горения и взрыва. – 1990. – Т. 26. – № 1. – С. 104-114.
80. Левашов, Е.А. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан-углерод / Е.А. Левашов, Ю.В. Богатов, А.А. Миловидов // Физика горения и взрыва. – 1991. – Т. 27. – № 1. – С. 88-93.
81. Rogachev, A.S. On the mechanism of the initial stage of titanium-carbon interaction / A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.V. Sachkova, E.V. Illarionova, V.P. Vagin, V.I. Kostikov // Doklady Physical Chemistry. – 2018. – Vol. 478. – No. 2. – P. 27-30.
82. Rogachev, A.S. High-temperature reactive melt spreading: Experimental modeling of SHS reactions / A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, E.V. Illarionova, Yu.B. Scheck, S. Rouvimov, A.S. Mukasyan // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 558. – No. 1. – P. 012037.
83. Корчагин, М.А. Электронно-микроскопическое исследование взаимодействия титана с углеродом / М.А. Корчагин, В.В. Александров // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 1. – С. 72-79.
84. Кирдяшкин, А.И. О механизме взаимодействия титана с углеродом в волне горения / А.И. Кирдяшкин, Ю.М. Максимов, Е.А. Некрасов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 33-36.
85. Quinn, C.J. Solid-state reaction between titanium carbide and titanium metal / C.J. Quinn, D.L. Kohlstedt // Journal of the American Ceramic Society. – 1984. – Vol. 67. – No. 5. – P. 305-310.
86. Van Loo, F.J.J. On the diffusion of carbon in titanium carbide / F.J.J. Van Loo, G.F. Bastin // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1989. – Vol. 20. – No. 3. – P. 403-411.

87. Некрасов, Е.А. Адиабатический разогрев в системе титан-углерод / Е.А. Некрасов, В.К. Смоляков, Ю.М. Максимов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 3. – С. 77-83.
88. Некрасов, Е.А. Математическая модель горения системы титан-углерод / Е.А. Некрасов, В.К. Смоляков, Ю.М. Максимов // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17. – № 5. – С. 63-73.
89. Щербаков, В.А. Диспергирование тугоплавкого реагента в волне безгазового горения / В.А. Щербаков // Доклады Академии наук. – 1996. – Т. 347. – № 5. – С. 645-648.
90. Кипарисов, С.С. Исследование карбидизации сферических титановых частиц в твердо-жидком состоянии / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, О.В. Падалко, А.П. Петров, М.В. Федорович // Порошковая металлургия. – 1983. – № 9. – С. 28-33.
91. Зенин, А.А. К механизму карбидизации титана в неизотермических условиях / А.А. Зенин, Ю.М. Королев, В.Т. Попов, Ю.В. Тюркин // Доклады Академии наук. – 1986. – Т. 287. – № 1. – С. 111-114.
92. Веретенников, В.А. Мезоструктура углеродного материала и реакционная способность смеси Ti-C / В.А. Веретенников, С.Е. Закиев, В.Т. Попов, К.В. Попов // Вопросы материаловедения. – 2002. – № 1. – С. 403-405.
93. Lee, W.C. Ignition phenomena and reaction mechanisms of the self-propagating high-temperature synthesis reaction in the Ti+C system / W.C. Lee, S.L. Chung // Journal of Materials Science. – 1995. – Vol. 30. – No. 6. – P. 1487-1494.
94. Левашов, Е.А. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на основе титана / Е.А. Левашов, В.В. Курбаткина, К.В. Колесниченко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – Т. 6. – С. 61-67.
95. Корчагин, М.А. Тепловой взрыв в механически активированных низкокалорийных составах / М.А. Корчагин // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – № 5. – С. 77-86.

96. Филимонов, В.Ю. Особенности твердофазного взаимодействия в механически активированной системе $Ti+C+xNi$ в режиме динамического теплового взрыва / В.Ю. Филимонов, В.В. Евстигнеев, Д.М. Скаков, М.А. Корчагин // Перспективные материалы. – 2009. – № 4. – С. 79-84.
97. Threrujirapong, T. Titanium matrix composite reinforced with in-situ formed TiC using carbon black nano particles via a wet process / T. Threrujirapong, K. Kondoh, H. Imai, J. Umeda, B. Fugetsu // Transactions of Joining and Welding Research Institute. – 2009. – Vol. 38. – No. 1. – P. 13-17.
98. Arvieu, C. Interaction between titanium and carbon at moderate temperatures / C. Arvieu, J.P. Manaud, J.M. Quenisset // Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – Vol. 368. – No. 1-2. – P. 116-122.
99. Khina, B.B. Limits of applicability of the "diffusion-controlled product growth" kinetic approach to modeling SHS / B.B. Khina, B. Formanek, I. Solpan // Physica B. – 2005. – Vol. 355. – No. 1-4. – P. 14-31.
100. Князик, В.А. О механизме горения системы титан–углерод / В.А. Князик, А.Г. Мержанов, А.С. Штейнберг // Доклады Академии наук. – 1988. – Т. 301. – № 4. – С. 899-902.
101. Громов, В.Е. Анализ растворения углерода в титане при электронно-пучковой обработке / В.Е. Громов, С.В. Райков, Д.А. Шерстобитов, Ю.Ф. Иванов, Б.Б. Хаимзон, С.В. Коновалов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Математика. Механика. Физика. – 2013. – Т. 5. – № 1. – С. 82-87.
102. Хаимзон, Б.Б. Диффузионная модель растворения частиц углерода в титане при воздействии концентрированных потоков энергии / Б.Б. Хаимзон, Н.А. Соскова, В.Д. Сарычев, В.Е. Громов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 274-278.
103. Рыбаков, А.Д. О взаимодействии частиц графита разного размера с расплавом титана в ходе СВС реакции / А.Д. Рыбаков, Е.А. Амосов, Э.Р. Умеров // Современные материалы, техника и технологии. – 2019. – № 5 (26). – С. 154-158.

104. Kohlstedt, D.L. Chemical diffusion in titanium carbide crystals / D.L. Kohlstedt, W.S. Williams, J.B. Woodhouse // *Journal of Applied Physics*. – 1970. – Vol. 41. – No. 11. – P. 4476-4484.
105. Dunmead, S.D. Kinetics of combustion synthesis in the Ti-C and Ti-C-Ni systems / S.D. Dunmead, D.W. Readey, C.E. Semler // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – Vol. 72. – No. 12. – P. 2318-2324.
106. Kostogorova, J.Y. A macrokinetic study of the high-temperature solid-phase titanium-carbon reaction / J.Y. Kostogorova, H.J. Viljoen, A.S. Shteinberg // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42. – No. 26. – P. 6714-6719.
107. Gusev, A.I. Atomic and vacancy ordering in carbide ζ -Ta₄C_{3-x} (0.28 ≤ x ≤ 0.40) and phase equilibria in the Ta-C system / A.I. Gusev, A.S. Kurlov, V.N. Lipatnikov // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2007. – Vol. 180. – No. 11. – P. 3234-3246.
108. Шкиро, В.М. О структуре колебаний при горении смесей тантала с углеродом / В.М. Шкиро, Г.А. Нерсисян // *Физика горения и взрыва*. – 1978. – Т. 14. – № 1. – С. 149-151.
109. Shkiro, V.M. Principles of combustion of tantalum-carbon mixtures / V.M. Shkiro, G.A. Nersisyan, I.P. Borovinskaya // *Combustion, Explosion and Shock Waves*. – 1978. – Vol. 14. – No. 4. – P. 455-460.
110. Merzhanov, A.G. The role of gas-phase transport in combustion of the tantalum-carbon system / A.G. Merzhanov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan, B.M. Khusid, I.P. Borovinskaya, B.B. Khina // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 1990. – Vol. 59. – P. 809-816.
111. Вадченко, С.Г. Высокотемпературное взаимодействие тантала с монооксидом углерода / С.Г. Вадченко, С.Н. Буравова, М.В. Елисеев, Ю.М. Григорьев // *Физика горения и взрыва*. – 1990. – Т. 26. – № 6. – С. 108-113.
112. Schmidt, F.A. Electrotransport of carbon in niobium and tantalum / F.A. Schmidt, O.N. Carlson // *Journal of the Less Common Metals*. – 1972. – Vol. 26. – No. 2. – P. 247-253.

113. Jehn, H. High temperature solid-solubility limit and phase studies in the system tantalum-oxygen / H. Jehn, E. Olzi // *Journal of the Less Common Metals*. – 1972. – Vol. 27. – No. 3. – P. 297-309.
114. Chrysanthou, A. The behaviour of tantalum in the presence of CO and CO/CO₂ mixtures at elevated temperatures / A. Chrysanthou, P. Grieveson // *Materials Science and Engineering: A*. – 1995. – Vol. 194. – No. 1. – P. L11-L14.
115. Shuck, C.E. Solid-flame: Experimental validation / C.E. Shuck, K.V. Manukyan, S. Rouvimov, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 163. – P. 487-493.
116. Larson, E. M.A time-resolved diffraction study of the Ta–C solid combustion system / E.M. Larson, J. Wong, J.B. Holt, P.A. Waide, G. Nutt, B. Rupp, L.J. Terminello // *Journal of Materials Research*. – 1993. – Vol. 8. – No. 7. – P. 1533-1541.
117. Rocher, M. Modelling of the growth of carbide layers in tantalum / M. Rocher, P. Goeriot, J. Dhers // *Key Engineering Materials*. – 2002. – Vol. 206. – P. 527-530.
118. Yeh, C.L. Combustion synthesis of tantalum carbides TaC and Ta₂C / C.L. Yeh, E.W. Liu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 415. – No. 1-2. – P. 66-72.
119. Knyazik, V.A. High-temperature interaction in the Ta–C system under electrothermal explosion conditions / V.A. Knyazik, A.S. Shteinberg // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. – 1993. – Vol. 1. – No. 2. – P. 85-92.
120. Некрасов, Е.А. Расчет критических условий теплового взрыва систем гафний–бор и тантал–углерод на основе диаграмм состояний / Е.А. Некрасов, Ю.М. Максимов, А.П. Алдушин // *Физика горения и взрыва*. – 1980. – Т. 16. – № 3. – С. 113-120.
121. Косолапова, Т.Я. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Т.Я. Косолапова. – М.: Металлургия, 1986. – 928 с.
122. Мержанов, А.Г. Процессы горения и синтез материалов / А.Г. Мержанов. – Черногловка: ИСМАН, 1998. – 512 с.

123. Амосов А.П. Композиционные и порошковые материалы, покрытия (Введение в технологию, материаловедение и применение): учебное пособие / А.П. Амосов. – Самара: СамПИ, 1992. – 102 с.
124. Коидзуми, М. Химия синтеза сжиганием / М. Коидзуми. – М.: Мир, 1998. – 247 с.
125. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. – Черноголовка: Территория, 2003. – 368 с.
126. Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок / А.Г. Мержанов. – Черноголовка, 1989. – 91 с.
127. Левашов, Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А.С. Рогачев, В.И. Юхвид, И.П. Боровинская. – М.: БИНОМ, 1999. – 176 с.
128. Амосов, А.П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов): учебное пособие / А.П. Амосов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов. – М.: Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
129. Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с.
130. Рогачев, А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А.С. Рогачев, А.С. Мукасьян. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400 с.
131. Barzykin, V.V. High-temperature synthesis in a thermal explosion regime / V.V. Barzykin // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1993. – Vol. 2. – No. 4. – P. 390-405.
132. Барзыкин, В.В. Тепловой взрыв в технологии материалов / В.В. Барзыкин // Техника машиностроения, 2003. – № 1. – С. 44-51.
133. Итин, В.И. Использование горения и теплового взрыва для синтеза интерметаллических соединений и лигатур на их основе / В.И. Итин, А.Д. Братчиков, Л.Н. Постникова // Порошковая металлургия. – 1980. – № 5. – С. 24-28.

134. Yi, H.C. A novel technique for producing NiTi shape memory alloy using the thermal explosion mode of combustion synthesis / H.C. Yi, J.J. Moore // *Scripta metallurgica*. – 1988. – Vol. 22. – No. 12. – P. 1889-1892.
135. Thiers, L. Thermal explosion in Ni-Al system: influence of reaction medium microstructure / L. Thiers, A.S. Mukasyan, A. Varma // *Combustion and Flame*. – 2002. – Vol. 131. – No. 1-2. – P. 198-209.
136. Saidi, A. Preparation of Fe–TiC composites by the thermal-explosion mode of combustion synthesis / A. Saidi, A. Chrysanthou, J.V. Wood, J.L.F. Kellie // *Ceramics International*. – 1997. – Vol. 23. – No. 2. – P. 185-189.
137. Vallauri, D. Synthesis of TiC–TiB₂–Ni cermets by thermal explosion under pressure / D. Vallauri, F.A. Deorsola // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – Vol. 44. – No. 7. – P. 1528-1533.
138. Boyarchenko, O.D. Structure and properties of a composite material obtained by thermal explosion in a mixture of Ni+Al+Cr₂O₃ / O.D. Boyarchenko, A.E. Sychev, L.M. Umarov, A.S. Shchukin, I.D. Kovalev, M.A. Sichinava // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 2017. – Vol. 53. – No. 1. – P. 41-48.
139. Kukta, Y. Modeling of composite synthesis in conditions of controlled thermal explosion / Y. Kukta, A. Knyazeva // *AIP Conference Proceedings*. – 2017. – Vol. 1909. – No. 1. – P. 020113-1-020113-5.
140. Clark, D.E. Microwave ignition and combustion synthesis of composites / D.E. Clark, I. Ahmad, R.C. Dalton // *Materials Science and Engineering: A*. – 1991. – Vol. 144. – No. 1-2. – P. 91-97.
141. Kim, H.C. One step synthesis and densification of ultra-fine WC by high-frequency induction combustion / H.C. Kim, I.J. Shon, J.K. Yoon, S.K. Lee, Z.A. Munir // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. – 2006. – Vol. 24. – No. 3. – P. 202-209.
142. Chen W. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: I. Effect of dc pulsing on reactivity / W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, Z.A. Munir // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 394. – No. 1-2. – P. 132-138.

143. Anselmi-Tamburini U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions / U. Anselmi-Tamburini, S. Gennarib, J.E. Garaya, Z.A. Munir // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 394. – No. 1-2. – P. 139-148.
144. Anselmi-Tamburini, U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering/synthesis process: III. Current effect on reactivity / U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – Vol. 407. – No. 1-2. – P. 24-30.
145. Olevsky, E. Field-assisted sintering / E. Olevsky, D. Dudina. – New York: Springer International Publishing, 2018. – 425 p.
146. Максимов, Ю.М. СВС в электрических и магнитных полях / Ю.М. Максимов, В.И. Итин, В.К. Смоляков, А.И. Кирдяшкени // *Вестник РФФИ*. – 2005. – Т. 40. – № 2.
147. Ушаковский, О.В. К анализу режимов горения при наличии дополнительных (нехимических) источников тепла / О.В. Ушаковский, С.И. Худяев, А.С. Штейнберг // *Химическая физика*. – 1988. – Т. 7. – № 10. – С. 1400-1407.
148. Кидин, Н.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как способ получения композитных материалов в условиях джоулевой диссипации энергии / Н.И. Кидин, И.А. Филимонов // *Механика композитных материалов*. – 1990. – № 6. – С. 1106-1112.
149. Kidin, N.I. An SHS process in an external electric field / N.I. Kidin, I.A. Filimonov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 1992. – Vol. 1. – No. 4. – P. 513-520.
150. Filimonov, I.A. Effect of electric current on SHS process with complete transformation in wave front / I.A. Filimonov, N.I. Kidin // *Combustion Science and Technology*. – 1996. – Vol. 112. – No. 1. – P. 15-34.
151. Filimonov, I.A. Thermal effect of an external electric field on high-temperature combustion synthesis / I.A. Filimonov, N.I. Kidin // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2004. – Vol. 13. – No. 4. – P. 263-284.

152. Feng, A. The effect of an electric field on self-sustaining combustion synthesis: Part I. Modeling studies / A. Feng, Z.A. Munir // Metallurgical and Materials Transactions B. – 1995. – Vol. 26. – P. 581-586.
153. Munir, Z.A. The use of an electric field as a processing parameter in the combustion synthesis of ceramics and composites / Z.A. Munir // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1996. – Vol. 27. – No. 8. – P. 2080-2085.
154. Feng, A. Relationship between field direction and wave propagation in activated combustion synthesis / A. Feng, Z.A. Munir // Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – Vol. 79. – No. 8. – P. 2049-2058.
155. Munir, Z.A. Field effects in self-propagating solid-state synthesis reactions / Z.A. Munir // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 101-103. – No. 2. – P. 991-1001.
156. Feng, A. Effect of product conductivity on field-activated combustion synthesis / A. Feng, Z.A. Munir // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Vol. 80. – No. 5. – P. 1222-1230.
157. Feng, A. Modeling solution for electric field-activated combustion synthesis / A. Feng, O.A. Graeve, Z.A. Munir // Computational Materials Science. – 1998. – Vol. 12. – No. 2. – P. 137-155.
158. Carrillo-Heian, E.M. Modeling studies of the effect of thermal and electrical conductivities and relative density of field-activated self-propagating combustion synthesis / E.M. Carrillo-Heian, O.A. Graeve, A. Feng, J.A. Faghieh, Z.A. Munir // Journal of Materials Research. – 1999. – Vol. 14. – No. 5. – P. 1949-1958.
159. Munir, Z.A. The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagating combustion / Z.A. Munir // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Vol. 287. – No. 2. – P. 125-137.
160. Orru, R. Mechanistic investigation of electric field-activated self-propagating reactions: experimental and modeling studies / R. Orru, A. Cincotti, G. Cao, Z.A. Munir // Chemical Engineering Science. – 2001. – Vol. 56. – No. 2. – P. 683-692.
161. Болдырев, В.В. Влияние возникающих при твердофазных превращениях механических напряжений на их кинетику. I. Общий подход / В.В. Болдырев,

- А.П. Чупахин, А.А. Сидельников // Известия Академии наук. Серия химическая. – 1985. – Т. 17. – № 6. – С. 31-38.
162. Князева, А.Г. Скорость фронта простейшей твердофазной химической реакции и внутренние механические напряжения / А.Г. Князева // Физика горения и взрыва. – 1994. – Т. 30. – № 1. – С. 44-53.
163. Гегузин, Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
164. Вадченко, С.Г. Влияние одноосного нагружения на макрокинетику горения безгазовых систем / С.Г. Вадченко, А.Г. Мержанов, А.С. Мукасян, А.Е. Сычев // Доклады Академии наук. – 1994. – Т. 337. – № 5. – С. 618-621.
165. Shcherbakov, V.A. SHS under Pressure: II. Effect of applied pressure on burning velocity in Ti+C mixtures / V.A. Shcherbakov, V.Yu. Barinov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2011. – Vol. 20. – No. 1. – P. 36-39.
166. Питюлин, А.Н. СВС-прессование / А.Н. Питюлин // В сборнике: Технология. Оборудование, материалы, процессы. – 1988. – № 1. – С. 34-44.
167. Gutmanas, E.Y. High-temperature ceramics by thermal explosion under pressure / E.Y. Gutmanas, I. Gotman // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – Vol. 19. – P. 2381-2393.
168. Радченко, В.П. Моделирование процесса прессования порошковых материалов в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.П. Радченко, А.П. Амосов, А.Ф. Федотов. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 282 с.
169. Алымов, М.И. Порошковая металлургия нано-кристаллических материалов / М.И. Алымов. – М.: Наука, 2007. – 169 с.
170. Стормс, Э. Тугоплавкие карбиды / Э. Стормс. – М.: Мир, 1977. – 485 с.
171. Levashov, E.A. Structure and properties of a new disperse-hardening alloy based on titanium carbide obtained by the SHS method / E.A. Levashov, D.V. Shtansky, A.L. Lobov, I.P. Borovinskaya // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 1994. – Vol. 2. – No. 2. – P. 165-173.

172. Rahbari, R. Production of titanium carbide by thermal explosion and TiC/Ti functionally graded materials (FGMS) / R. Rahbari, R. Yahya, M. Hamdi, O. Farhudi, M. Asmalina, Z. Marzuki // *Journal of Nuclear and Related Technologies*. – 2007. – Vol. 4. – No. 1-2. – P. 233-241.
173. Pogozhev, Yu.S. SHS of TiC-TiNi composites: Effect of initial temperature and nanosized refractory additives / Yu.S. Pogozhev, A.Yu. Potanin, E.A. Levashov, N.A. Kochetov, D.Yu. Kovalev, A.S. Rogachev // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2012. – Vol. 21. – No. 4. – P. 202-211.
174. Holt, J.B. Combustion synthesis of titanium carbide: theory and experiment / J.B. Holt, Z.A. Munir // *Journal of Materials Science*. – 1986. – Vol. 21. – No. 1. – P. 251-259.
175. Кипарисов, С.С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
176. Прокудина, В.К. Технология карбидов титана / В.К. Прокудина, В.И. Ратников, В.М. Маслов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов, Ф.И. Дубовицкий // В сборнике: Процессы горения в химической технологии и металлургии. – 1975. – С. 136-141.
177. Merzhanov, A.G. Titanium carbide produced by self-propagating high-temperature synthesis – valuable abrasive material / A.G. Merzhanov, G.G. Karyuk, I.P. Borovinskaya, S.Y. Sharivker, E.I. Moshkovskii, V.K. Prokudina, E.G. Dyad'ko // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1981. – Vol. 20. – No. 10. – P. 709-713.
178. Munir, Z.A. The SHS diagram for TiC / Z.A. Munir, W. Lai // *Combustion Science and Technology*. – 1993. – Vol. 88. – No. 3-4. – P. 201-209.
179. Ефимов, О.Ю. Механизмы формирования выделений свободного С в TiC, полученного синтезом из элементов / О.Ю. Ефимов, И.Г. Зарипов, В.Н. Блошенко, В.А. Бокий // *Физика горения и взрыва*. – 1992. – Т. 28. – № 3. – С. 41-45.

180. Шкиро, В.М. Исследование концентрационной структуры волны горения системы титан–углерод / В.М. Шкиро, В.Н. Доронин, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 1980. – Т. 19. – № 4. – С. 13-18.
181. Шкиро, В.М. Влияние окисленности порошков титана на синтез карбида титана методом СВС / В.М. Шкиро, В.К. Прокудина, И.П. Боровинская // Порошковая металлургия. – 1981. – № 12. – С. 49-54.
182. Маслов, В.И. Взаимодействие углерода с кислородом при синтезе карбида титана / В.И. Маслов, С.С. Мамян, С.И. Воюев // Физика горения и взрыва. – 1983. – Т. 19. – № 5. – С. 111-115.
183. Bloshenko, V.N. Самоочистка СВС-карбида титана от примесного кислорода / В.Н. Блошенко, В.А. Бокий, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20. – № 6. – С. 90-94.
184. Shon, I.J. Synthesis of TiC, TiC-Cu composites, and TiC-Cu functionally graded materials by electrothermal combustion / I.J. Shon, Z.A. Munir // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol. 81. – No. 12. – P. 3243-3248.
185. Yamada, O. High-pressure self-combustion sintering of titanium carbide / O. Yamada, Y. Miyamoto, M. Koizumi // Journal of the American Ceramic Society. – 1987. – Vol. 70. – No. 9. – P. C-206-C-208.
186. Kecskes, L.J. Microstructural properties of combustion-synthesized and dynamically consolidated titanium boride and titanium carbide / L.J. Kecskes, T. Kottke, A. Niiler // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Vol. 73. – No. 5. – P. 1274-1282.
187. Vecchio, K.S. Microstructural characterization of self-propagating high-temperature synthesis/dynamically compacted and hot-pressed titanium carbides / K.S. Vecchio, J.C. Lasalvia, M.A. Meyers, G.T. Gray // Metallurgical and Materials Transactions A. – 1992. – Vol. 23. – No. 1. – P.87-97.
188. Kecskes, L.J. Impurities in the combustion synthesis of titanium carbide / L.J. Kecskes, A. Niiler // Journal of the American Ceramic Society. – 1989. – Vol. 72. – No. 4. – P. 655-661.

189. Halverson, D.C. Influence of reactant characteristics on the microstructures of combustion-synthesized titanium carbide / D.C. Halverson, K.H. Ewald, Z.A. Munir // *Journal of Materials Science*. – 1993. – Vol. 28. – No. 17. – P. 4583-4594.
190. Wuchina, E. UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmy // *Electrochemical Society Interface*. – 2007. – Vol. 16. – No. 4. – P. 30-36.
191. Shkiro, V.M. Preparation of tantalum carbides by self-propagating high-temperature synthesis / V.M. Shkiro, G.A. Nersisyan, I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov, V.S. Shekhtman // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1979. – No. 4 (196). – P. 227-230.
192. Kim, T. Catalytically assisted self-propagating high-temperature synthesis of tantalum carbide powders / T. Kim, M.S. Wooldridge // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2001. – Vol. 84. – No. 5. – P. 976-982.
193. Xue, H. Field-Activated combustion synthesis of TaC / H. Xue, Z.A. Munir // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 1996. – Vol. 5. – No. 3. – P. 229-239.
194. Graeve, O.A. Electric field enhanced synthesis of nanostructured tantalum carbide / O.A. Graeve, Z.A. Munir // *Journal of Materials Research*. – 2002. – Vol. 17. – No. 3. – P. 609-613.
195. Zhang, X. Hot pressing of tantalum carbide with and without sintering additives / X. Zhang, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90. – No. 2. – P. 393-401.
196. Kim, B.R. Mechanical properties and rapid consolidation of binderless nanostructured tantalum carbide / B.R. Kim, K.D. Woo, J.M. Doh, J.K. Yoon, I.J. Shon // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35. – No. 8. – P. 3395-3400.
197. Liu, J.X. Pressureless sintering of tantalum carbide ceramics without additives / J.X. Liu, Y.M. Kan, G.J. Zhang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93. – No. 2. – P. 370-373.

198. Khaleghi, E. Spark plasma sintering of tantalum carbide / E. Khaleghi, Y.S. Lin, M.A. Meyers, E.A. Olevsky // *Scripta Materialia*. – 2010. – Vol. 63. – No. 6. – P. 577-580.
199. Bostandzhiyan, S.A. Electro thermal explosion in cylindrical Ti–C charges covered with the TiC shell: A mathematical model / S.A. Bostandzhiyan, I.S. Gordopolova, A.V. Shcherbakov, V.A. Shcherbakov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2012. – Vol. 21. – No. 3. – P. 183-188. DOI:10.3103/S1061386212030077
200. Bostandzhiyan, S.A. Mathematical modeling of electrothermal explosion in gasless systems placed in a hollow dielectric cylinder / S.A. Bostandzhiyan, A.V. Shcherbakov, V.A. Shcherbakov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2016. – Vol. 25. – No. 2. – P. 75-79. DOI:10.3103/S1061386216020035
201. Бостанджиян, С.А. Моделирование электротеплового взрыва в безгазовых системах, помещенных в электропроводную среду / С.А. Бостанджиян, И.С. Гордополова, В.А. Щербаков // *Физика горения и взрыва*. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 53-61.
202. Джеймс, П.Д. Процессы изостатического прессования / П.Д. Джеймс. – М.: Металлургия, 1990. – 192 с.
203. Федотов, А.Ф. Моделирование и исследование процесса деформирования горячих продуктов СВС в оболочке из сыпучего материала / А.Ф. Федотов // *Вестник Самарского государственного технического университета. Серия Физико-математические науки*. – 1999. – № 7. – С. 92-106.
204. Тимохова, М.И. Способ квазиизостатического прессования керамических и огнеупорных изделий / М.И. Тимохова // *Новые огнеупоры*. – 2018. – № 11. – С. 18-22.
205. Линевег, Ф. Измерение температур в технике / Ф. Линевег. – М.: Металлургия, 1980. – 543 с.
206. Маслов, В.М. Экспериментальное определение максимальных температур процессов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / В.М.

- Маслов, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1978. – Т. 14. – № 5. – С. 79-85.
207. Рогельберг, И.Л. Сплавы для термопар / И.Л. Рогельберг, В.М. Бейлин. – М.: Металлургия, 1983. – 360 с.
208. Рогачев, А.С. Прямое наблюдение процессов на контактах частиц при электроимпульсной консолидации порошка титана / А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко, В.А. Кудряшов, А.С. Щукин, М.И. Алымов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 488. – № 5. – С. 504-507.
209. Суровикин, Ю.В. Технический углерод как основа функциональных нанокompозитов с регулируемыми свойствами / Ю.В. Суровикин // Технологическое горение. – 2018. – С. 191-216.
210. Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion in Ti–C mixtures under pressure / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2014. – Vol. 23. – No. 2. – P. 122-124. DOI:10.3103/S1061386214020101
211. Shcherbakov, V.A. Fused TiC by electrothermal explosion under pressure / V.A. Shcherbakov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2015. – Vol. 24. – No. 4. – P. 251-252. DOI:10.3103/S1061386215040111
212. Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion under pressure: Ti–C blends in porous electroconducting envelope / V.A. Shcherbakov, A.N. Gryadunov, V.T. Telepa, A.V. Shcherbakov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2016. – Vol. 25. – No. 1. – P. 39-42. DOI:10.3103/S1061386216010118
213. Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion of a titanium–soot mixture under quasistatic compression. I. Thermal and electric parameters / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov, S.A. Bostandzhiyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2019. – Vol. 55. – No. 1. – P. 74-81. DOI:10.1134/S0010508219010088
- Щербаков, В.А. Электротепловой взрыв смеси титан-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. Часть 1. Тепловые и электрические параметры

- / В.А. Щербаков, А.В. Щербаков, С.А. Бостанджиян // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 1. – С. 83-91. DOI:10.15372/FGV20190108
214. Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion of a titanium–soot mixture under quasistatic compression. II. Kinetics and mechanism of interaction in a titanium–soot mixture / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov, S.A. Bostandzhiyan // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2019. – Vol. 55. – No. 1. – P. 82-88. DOI:10.1134/S001050821901009X
- Щербаков, В.А. Электротепловой взрыв смеси титан-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. Часть 2. Кинетика и механизм взаимодействия в смеси титан-сажа / В.А. Щербаков, А.В. Щербаков, С.А. Бостанджиян // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 1. – С. 92-99. DOI:10.15372/FGV20190109
215. Shcherbakov, V.A. Electrothermal explosion of a titanium–soot mixture under quasistatic compression. III. The effect of quasistatic compression pressure / V.A. Shcherbakov, A.V. Shcherbakov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2019. – Vol. 55. – No. 6. – P. 692-969. DOI:10.1134/S0010508219060091
- Щербаков, В.А. Электротепловой взрыв смеси титан-сажа в условиях квазиизостатического сжатия. III. Влияние давления квазиизостатического сжатия / В.А. Щербаков, А.В. Щербаков // Физика горения и взрыва. – 2019. – Т. 55. – № 6. – С. 65-69. DOI:10.15372/FGV20190609
216. Райченко, А.И. Основы спекания порошков пропусканием электрического тока / А.И. Райченко. – М.: Металлургия, 1987. – 128 с.
217. Munir, Z.A. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process / Z.A. Munir, D.V. Quach, M. Ohyanagi // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 94. – No.1. – P. 1-19.
- 218.Bloshenko, V.N. О растворении оксидной пленки металла в процессе синтеза карбида титана / В.Н. Блошенко, В.А. Бокий, И.П. Боровинская // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20. – № 6. – С. 87-90.

219. Chawake, N. On Joule heating during spark plasma sintering of metal powders / N. Chawake, L.D. Pinto, A.K. Srivastav, K. Akkiraju, B.S. Murtya, R.S. Kottada // *Scripta Materialia*. – 2014. – Vol. 93. – P. 52-55.
220. Abedi, M. Spark plasma sintering of titanium spherical particles / M. Abedi, D.O. Moskovskikh, A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2016. – Vol. 47. – No. 5. – P. 2725-2731.
221. Rogachev, A.S. Direct observation of processes at particle-to-particle contacts during electric pulse consolidation of a titanium powder / A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, V.A. Kudryashova, A.S. Shchukin, M.I. Alymov // *Doklady Physical Chemistry*. – 2019. – Vol. 488. – No. 2. – P. 151-153.
222. Андреева, А.В. Высокотемпературное расщепление границ под действием внутренних напряжений / А.В. Андреева, Ч.В. Копецкий // *Поверхность. Физика. Химия. Механика*. – 1984. – № 6. – С. 47-55.
223. Кожитов, Л.В. Физические методы синтеза металлических наночастиц сплавов и композиционных материалов на основе переходных металлов / Л.В. Кожитов, И.В. Запороцкова, Д.Г. Муратов, А.В. Попкова, В.Г. Косушкин, Н.П. Борознина. – Волгоград: ВолГУ, 2018. – 337 с.
224. Александров, В.В. Механизм и макрокинетика взаимодействия компонентов в порошковых смесях / В.В. Александров, М.А. Корчагин, В.В. Болдырев // *Доклады Академии наук*. – 1987. – Т. 292. – № 4. – С. 879-881.
225. Шкиро, В.М. Исследование реакционных свойств различных видов углерода при синтезе карбида титана методом СВС / В.М. Шкиро, И.П. Боровинская, А.Г. Мержанов // *Порошковая металлургия*. – 1979. – № 10. – С. 6-9.
226. Shcherbakov, A.V. TaC by electrothermal explosion under pressure / A.V. Shcherbakov, V.A. Shcherbakov // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2020. – Vol. 29. – No. 2. – P. 122-123. DOI:10.3103/S1061386220020119
227. Aleksandrov, V.V. Mechanism and macrokinetics of reactions accompanying the combustion of SHS systems / V.V. Aleksandrov, M.A. Korchagin // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. – 1988. – Vol. 23. – No. 5. – P. 557-564.

