

о том, что качественное поведение процесса разложения полимера во времени аналогично [1]. Вместе с тем в данном расчете наблюдается существенное влияние газодинамического движения среды на количественные характеристики процесса. Прежде всего замедляется рост во времени величины β (см. рис. 1, 1), что связано с охлаждением среды при ее расширении в свободное пространство. При этом температура конденсата T_c в ходе процесса не превышает $T_{\max} \sim 1,72$ (см. рис. 1, 2), а температура газа T_g всегда меньше T_c и при достижении $T_c = T_{\max}$ ($\beta = 1$) достаточно быстро падает со временем (см. рис. 2).

Полученные результаты показывают также существенное влияние газодинамики на амплитудные значения p . Если в [1] величина p_{\max} достигала значения $\sim 2 \cdot 10^2$ МПа, то в настоящем случае $p_{\max} \sim 0,5 \cdot 10^2$ МПа в фазе, предшествующей разложению (см. рис. 3), — при нагреве полимера как однородной среды, по которой распространяется ударная волна в соответствии с уравнением состояния (5). На стадии разложения, сопровождаемой интенсивным расширением двухфазной системы, амплитудные значения p не превышают $\sim 0,1 \cdot 10^2$ МПа (см. рис. 4). Это естественно связать с наличием свободной границы у полимера и его газодинамическим расширением (см. рис. 5), в отличие от рассмотренного в [1] случая поршня большой массы, препятствующего движению среды. В заключение отметим, что расчеты, проведенные для других полимерных материалов, показали аналогичный рассмотренному здесь случаю качественный характер результатов.

Поступила в редакцию
25/XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Копотев, И. В. Немчинов. ФГВ, 1979, 15, 3, 65.
2. S. H. Slivinsky, N. E. Ogle. J. Appl. Phys., 1977, 48, 3660.
3. Р. Рихтмайер, К. Мортон. Разностные методы решения краевых задач. М., 1972.
4. Е. М. Воронкова и др. Оптические материалы для инфракрасной техники. М., Наука, 1965.
5. High-Velocity Impact Phenomena. Ed. R. Kinslow, N.-Y., Acad. Press, 1970.
6. Ю. В. Полетаев, Ф. Б. Юревич. Тепловая защита. М., Энергия, 1976.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНА С УГЛЕРОДОМ

М. А. Корчагин, В. В. Александров
(Новосибирск)

Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системе Ti—C является типичным и хорошо изученным примером «безгазового горения» [1, 2]. Имея практическое значение, эта система интересна также в теоретическом плане, как первая, для которой приведены экспериментальные доказательства «капиллярного растекания» [3], обсуждавшегося ранее лишь теоретически [4]. Критический анализ, однако, показывает, что на основании имеющихся экспериментальных данных еще нельзя сделать однозначного строгого заключения о том, что процесс растекания определяет скорость горения, так как образование полостей в месте нахождения макротел из титана (шарики диаметром 100—200 мкм, цилиндры диаметром 3—5 мм) может происходить и в стадии догорания. Тем более, что при изучении воспла-

менения и горения титановых проволочек, покрытых слоем сажи, полости в металле не образовывались, если диаметр проволочек был менее 30 мкм [5].

Результаты более поздней работы [6], в которой предложена теоретическая модель, учитывающая «капиллярное растекание», и проведен детальный разбор различных ситуаций, следует все же отнести к ряду косвенных аргументов, поскольку не исключена возможность получения близких по виду теоретических зависимостей из других исходных предположений (в качестве примера можно привести работу [7] по горению смесевых порохов).

Выяснение вопроса о наличии «капиллярного растекания» в случае микронных частиц — один из основных движущих мотивов при постановке данной работы. Однако полученные результаты заставили выйти за первоначально намеченные рамки: сделать заключение о механизмах массопереноса в волне горения, предложить качественную картину развития процесса взаимодействия компонентов в масштабе зерен, находящихся в реакционной зоне.

Агрегатное состояние реагирующих веществ, природа транспортируемых частиц и способ их переноса — это узловые вопросы при исследовании механизма реакций в волне СВС [8, 9]. Причем важно разобраться в процессах и явлениях, протекающих в пространственных областях порядка размера частиц, из которых составлена реакционная смесь [9]. Известно, что экспериментальные возможности для этого весьма ограничены. Представления о процессах в реакционной зоне волны горения базируются на предположениях, в лучшем случае, подкрепленных данными косвенных экспериментов. Непосредственно из зоны реагирования сегодня получают лишь сведения о температуре (с помощью микрогермопар [10, 11], а также спектрально-оптических методов [12]) и об излучении (см., например, [12]).

При таком положении большое значение имеют модельные эксперименты, в каком-либо отношении приближающиеся к условиям в волне горения. Фактически пока здесь используются лишь те или иные методы исследования микрошлифов продуктов горения, либо резко охлажденных («закаленных») образцов (см., например, [3, 5, 13]). Несомненна научная ценность полученной таким путем информации для построения физически обоснованных представлений о механизме реагирования. Однако всегда имеются опасения, что в ходе приготовления образцов, а затем микрошлифов, возможна необратимая и (что самое главное) неконтролируемая потеря важных деталей изучаемого процесса.

Методика эксперимента

В данной работе применен метод просвечивающей электронной микроскопии [14—16], позволяющий не только визуализировать картину развития процесса реагирования в реальном масштабе времени в областях пространства порядка размера частиц, но и определять непосредственно фазовый состав образующихся продуктов, а также распределение их в реакционной зоне, формирующейся вокруг частицы. Метод выгодно отличается, например, от локального микрорентгеноспектрального анализа, с помощью которого первоначально получают сведения о концентрационном распределении какого-либо химического элемента, а заключение о возможном присутствии фаз делается после привлечения результатов дополнительных независимых методов.

Анализ температурных условий в электронно-микроскопическом образце показывает [16], что в зоне контакта частицы с пленкой реализуются экстремально высокие градиенты температуры, по порядку

величины близкие к тем, что наблюдаются в волне горения, т. е. $10^6 - 10^7$ град/см. В этом видится еще одно достоинство данной методики.

Процедура приготовления образцов и проведения экспериментов описана в [15, 16]. Для данной работы пленки углерода толщиной $\sim 1000 \text{ \AA}$ получали вакуумной конденсацией ($p = 10^{-5}$ мм рт. ст.) на монокристалл КВг продуктов горения электрической дуги спектрально чистых графитовых электродов. Пленки титана готовились аналогичным образом, но испарение йодидного титана осуществлялось электронно-лучевым нагревом в вакууме 10^{-7} мм рт. ст. В качестве второго компонента использовались частицы порошков: титана — марки ПТОМ и спектрально чистого углерода соответственно. Исследование проведено на электронном микроскопе EF/4и/п «Карл Цейс Йена» при ускоряющем напряжении 65 кВ.

Обсуждение полученных результатов

Установлено, что в отличие от ранее исследованных систем, таких, как Ni — Al и Fe₂O₃ — Al [14—16], для начала взаимодействия титана с пленкой углерода не обязательно полное расплавление частицы. Образование продукта реакции начинается после появления на поверхности частицы слоя жидкости. И это связано, по-видимому, с двумя обстоятельствами: во-первых, с отсутствием на титане плотной защитной пленки окисла, во-вторых, с образованием метастабильных эвтектик, температуры плавления которых, согласно [17], могут быть ниже, чем у равновесной, на десятки и даже на сотни градусов. Возможно также, что плавится и равновесный твердый раствор углерода в титане, у которого температура плавления (1645°C [18]) на 23° ниже, чем у металлического титана.

Рост слоя продукта сначала идет не по всему периметру частицы, что объясняется характером распределения ее контактов с пленкой. После достижения ширины 1—3 мкм устанавливается своеобразное динамическое равновесие, при котором слой продукта с одной стороны поглощается титаном, а с другой одновременно происходит его нарастание, так что ширина слоя остается практически постоянной. Наблюдаемым следствием этого процесса является отрыв частицы от одного из краев и перемещение ее за слоем продукта. (При неизменном токе электронного пучка взаимодействие, как правило, через некоторое время практически останавливается.) За движущейся частицей в пленке остается след в виде сквозного отверстия, на краях которого очень редко наблюдается продукт реакции. Как правило, эти края представляют собой исходную аморфную пленку углерода. Скорость движения частицы резко возрастает с температурой. По мере продолжения взаимодействия очень часто происходит полное расплавление титана.

На рис. 1 представлена типичная фотография образовавшегося слоя продукта реакции. Обращает на себя внимание четкость его границы с углеродом. Продукт состоит из зерен, размер которых возрастает от 400—700 Å до 0,4—0,5 мкм по мере приближения к частице. При помощи микродифракции установлено, что он имеет гранцентрированную кубическую решетку с параметром 4,32 Å, что примерно соответствует составу TiC_{0,7} [19].

Оценочные расчеты с использованием данных по коэффициентам диффузии [18, 20] показывают, что наблюдаемые скорости роста сплошного слоя продукта могут обеспечиваться переносом титана поверхностной диффузией к границе раздела с углеродом.

При увеличении скорости нагрева иногда удается частично испарить

титан до того, как частица достигнет края ячейки¹ сетки-носителя объекта. При этом помимо обычного слоя продукта на окружающих участках пленки углерода наблюдается образование тонких пластинок, имеющих во многих случаях правильную форму (рис. 2). Эти пластинки состоят из соединения титана с углеродом с параметром решетки 4,15 Å, что примерно соответствует составу $TiC_{0,44}$ и $TiC_{0,27}$ при экстраполяции к этому значению параметра данных [21] и [22] соответственно. Некоторые пластинки являются инициаторами образования отверстий в пленке, на краях которых образуются частицы продукта. На рис. 2 стрелкой показано одно из таких отверстий.

Расстояние между пластинчатыми частицами позволяет оценить величину коэффициента диффузии D адсорбированных атомов титана по формулам теории конденсации [23]. Получаются довольно высокие значения 10^{-4} — 10^{-2} см²/с, которые, к сожалению, не с чем сопоставить из-за отсутствия подобных данных в литературе.

Характерно, что атомы титана не образуют фазы металлического титана (соответствующие линии на картинах микродифракции не обнаруживаются), а сразу же связываются в продукт, что естественным образом объясняется высокой карбидообразующей способностью титана, отмеченной в литературе [17, с. 137]. Об этом же свидетельствует и резкость границы между карбидом титана и углеродом на рис. 1, 2.

В волне горения в более нагретом состоянии могут оказаться и частицы углерода. Поэтому проведены эксперименты на образцах в виде частиц углерода, лежащих на пленке титана. Так как значения коэффициентов диффузии углерода в карбиде значительно выше, чем титана [18, 20], следовало ожидать образования более широкого слоя продукта по сравнению с предыдущим случаем. Результат, однако, получился не-

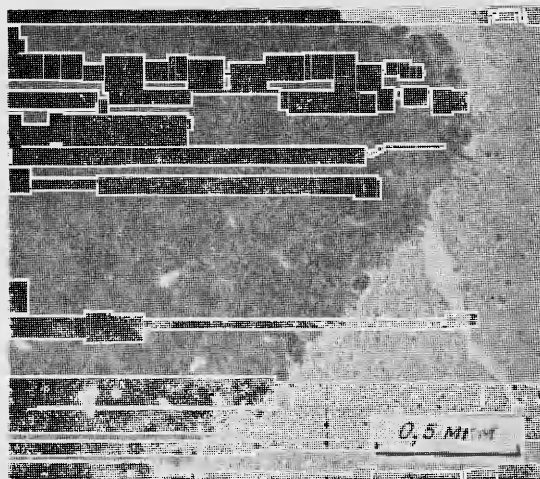


Рис. 1. Вид реакционной зоны и слоя первичного нестехиометрического карбида титана, образующихся при взаимодействии частицы титана с пленкой углерода.

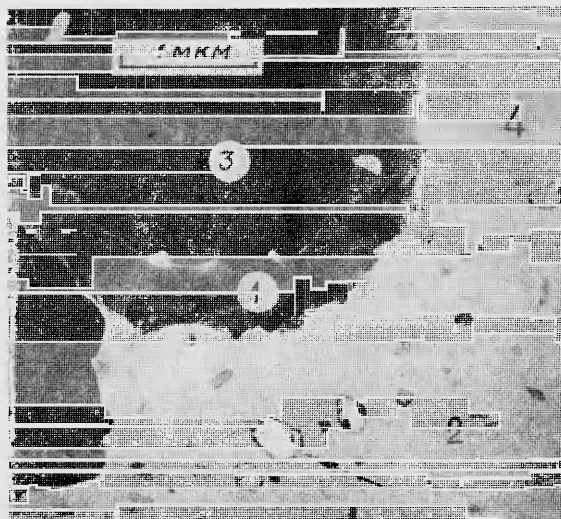


Рис. 2. Слой нестехиометрического карбида (1) и пластинчатые частицы (2), образующиеся при взаимодействии титана (3) с пленкой углерода (4).

¹ Размер ячейки ≈ 50 мкм.

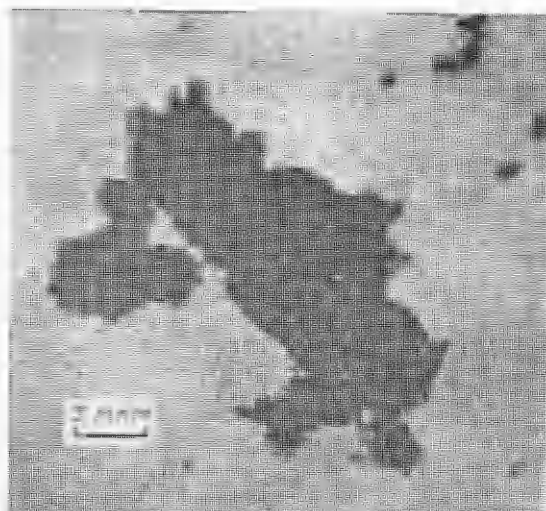


Рис. 3. Начальный этап взаимодействия агломерата частиц углерода с пленкой титана.

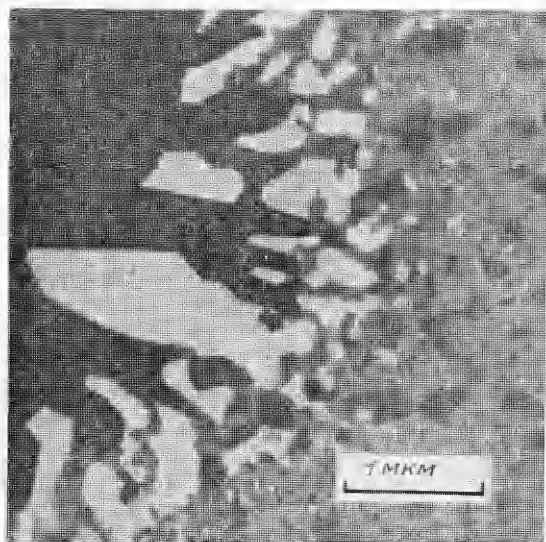


Рис. 4. Продукты, образующиеся при взаимодействии частицы углерода с пленкой титана.

ких частиц (результаты расчета картин микродифракции от пленки, открытой частичками, приведены в таблице).

На основе полученных результатов можно предложить следующую качественную картину развития процесса взаимодействия титана с углеродом в волне горения:

1. Интенсивное взаимодействие начинается в местах контакта компонентов по достижении температуры образования (и плавления) метастабильной эвтектики, которая обволакивает тонким жидким слоем частицы титана.
2. Одновременно с этим параллельно идут несколько процессов:

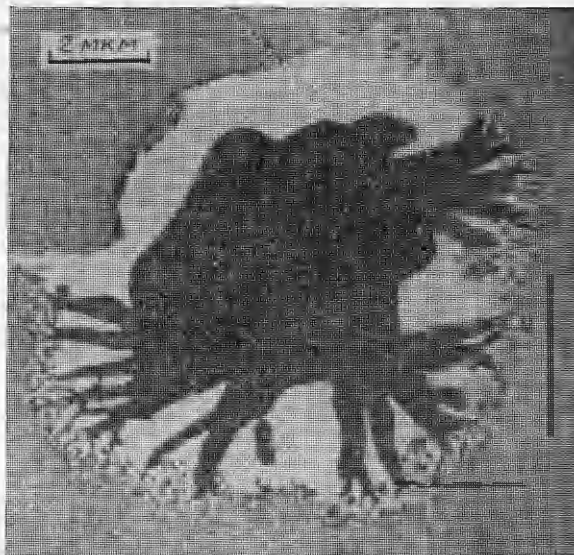
ожиданным: при ступенчатом повышении температуры образца вокруг углерода на пленке титана образуются мелкодисперсные частицы (рис. 3). С течением времени их число и размеры растут.

Образование частиц вдали от непосредственного контакта реагентов однозначно указывает на перенос углерода через газовую фазу с последующей диффузией атомов по поверхности пленки титана. Это подтверждается также постепенным запылением отдельных участков пленки титана сплошным слоем аморфного углерода при использовании более крупных углеродных частиц.

При повышении интенсивности электронного пучка мелкие пластинчатые частицы, расположенные рядом с исходной углеродной, сливаются. Пленка, на которой они лежат, расплавляется, и расплав собирается в жгуты (или «щупальца»), через которые продолжается контактирование с частицей (рис. 4). Дальнейшее взаимодействие протекает путем поглощения «щупальцами» титановой пленки вместе с лежащими на ней мелкими частичками и продвижения трансформировавшейся частицы углерода вслед за «щупальцами» (рис. 5).

К сожалению, не удалось определить фазовый состав ни «щупалец» ни мелких

Рис. 5. Внешний вид частицы углерода (со слоем жидкого продукта на поверхности), взаимодействующей с пленкой титана.



— образование и рост поликристаллического слоя продукта реакции — нестехиометрического карбида $TiC_{0.7}$, разделяющего эвтектику и углерод (необходимо отметить, что впервые предположение об образовании нестехиометрических карбидов на начальной стадии взаимодействия выдвинуто в [2]);

— растворение карбида в эвтектике на границе их раздела;

— перемещение трансформировавшихся (ставших многослойными) частиц титана относительно частиц углерода (в дальнейшем по мере подъема температуры они полностью расплавляются и превращаются в капли с растворенными в них карбидом и углеродом);

— испарение углерода из эвтектики по механизму, описанному в [24], с перекачкой паров вперед в более холодные области волны горения и конденсацией их с последующим образованием эвтектики и нестехиометрических карбидов (когда в данном месте создадутся подходящие температурные условия). Аналогичная цепь явлений вызывается и испарением титана.

3. Образование конечного продукта — карбида, соответствующего соотношению компонентов в исходной смеси, происходит на более поздних стадиях путем кристаллизации из расплава [2].

Предложенная качественная схема согласуется со всеми известными экспериментальными данными о реагировании титана с углеродом при горении и зажигании, но в то же время она имеет следующие отличия:

1) жидкая фаза — это не расплавленный титан, как это обычно полагается [3, 5, 6], а метастабильная эвтектика, температура плавления которой значительно ниже;

2) не реализуется в чистом виде капиллярное растекание титана в зоне прогрева, предшествующее химическому взаимодействию (фактически с появлением жидкой фазы сразу же идет образование продукта реакции — нестехиометрического карбида. По этой причине исследование смачиваемости углерода титаном (как и другими переходными металлами) экспериментально затруднено и поэтому до сих пор его изучали лишь на небольших добавках к расплавам металлов со слабым адгезионным взаимодействием с углеродом [17]. Представляется, что совокужность процессов 2а—2в можно назвать «условно-химическим растеканием», если пользоваться терминологией работы [25]);

3) вместо обычно полагавшихся растекания титана и диффузии углерода в расплавленный металл, имеет место транспорт реагентов по механизму перемещающихся отдельных капель (которые могут сливаться, и это наблюдалось на экране микроскопа), а также через газовую фазу, так что горение данной системы нельзя уже считать строго безгазовым.

Данные расчета картин микродифракции продуктов взаимодействия частицы углерода с пленкой титана

Зона, граничащая со «щупальцами»		Зона, покрытая пластинчатыми частицами	
$d, \text{Å}$	I	$d, \text{Å}$	I
4,35	О. сл.	4,83	О. о. сл.
3,54	О. с.	3,83	Ср. сл.
3,35	О. с.	3,01	Сл.
2,59	С.	2,56	Ср. с.
2,29	Ср. с.	2,20	О. с.
2,14	Ср. сл.	1,70	О. о. сл.
1,74	О. с.	1,55	С.
1,52	Сл.	1,26	О. о. сл.
1,37	Ср. сл.	0,98	О. о. сл.
1,26	О. сл.		
1,21	О. о. сл.		
1,15	О. о. сл.		
1,08	Сл.		
1,01	Сл.		
0,94	Сл.		
0,92	Сл.		
0,91	Сл.		

Массоперенос посредством движения капель наблюдался ранее лишь при электронномикроскопическом изучении системы Ni—Al [17] и является новым для процессов СВС. Что же касается транспорта реагентов через газовую фазу, то в его пользу говорят также следующие данные.

Согласно [23], давление паров Ti и C при максимальной температуре в волне горения (3100—3200 К [4]) составляет 10^2 — 10^1 и 10^1 — 10^0 мм рт. ст. соответственно, тогда как из техники напыления известно [23], что перенос через газовую фазу идет уже достаточно быстро при давлении паров $\approx 10^{-2}$ мм рт. ст.

Известно явление ускоренного испарения углерода из металлокарбидных и карбидоуглеродных эвтектик, находящихся в контакте с неупорядоченными формами углерода [24, 26]. Эффект наблюдается как в вакууме, так и при повышенных давлениях в пределах нескольких сотен атмосфер. Максимальная скорость испарения имеет место при температуре плавления эвтектики. Этот эффект можно поставить в соответствие также с повышенной реакционной способностью низкоструктурных сортов сажи при самораспространяющемся синтезе TiC [27], а также с наблюдавшимся в экспериментах по сжиганию [2] и воспламенению [28] выносом углерода из реакционной зоны, который был квалифицирован как досадный побочный эффект. Здесь же следует отметить увеличение размеров сгоревших образцов в противоположную сторону от направления распространения фронта горения.

В работе [13] обнаружен эффект снижения концентрации титана в зоне прогрева и влияние на него газовой атмосферы, в частности, кислородсодержащих газов, которые могут действовать в рамках предложенной схемы, например, как транспортные агенты.

Для любого процесса горения важно выявить ведущую стадию. С точки зрения предложенной схемы наиболее вероятно, что в системе титан—углерод—это первичное образование нестехиометрического карбида, как это предложено в [2]. Не исключено также, что растворение углерода² в расплаве, идущее одновременно, может вносить существенный вклад в суммарное тепловыделение, определяющее скорость горения. В свою очередь, скорость обоих указанных процессов может контролироваться диффузией титана и углерода через слой карбида.

В заключение авторы благодарят Э. И. Перова и В. П. Самарцева, обративших их внимание на данную реакционную систему, В. А. Неронова за полезные обсуждения и Б. М. Аюпова за помощь в получении пленок титана.

Поступила в редакцию
2/1 1980

² Этот процесс выдвинут в [5] в качестве главного поставщика тепла, определяющего скорость горения, что представляется не совсем верным в свете представленных выше экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногоровка, 1975.
2. И. П. Боровинская.— В сб. Горение и взрыв. М., Наука, 1977.
3. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.
4. А. П. Алдушин, Б. И. Хайкин, К. Г. Шкадинский. ФГВ, 1976, 12, 6, 819.
5. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 676.
6. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
7. Н. Н. Бахмап, А. Ф. Беляев. Докл. АН, 1960, 133, 4, 866.
8. А. Г. Мержанов. Archiwum Procesow Spalania, 1974, 5, 1, 17.
9. В. В. Александров. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1978, 7, 3, 59.
10. А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсиян. Докл. АН СССР, 1980, 250, 4, 880.
11. В. М. Маслов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. ФГВ, 1978, 14, 5, 79.
12. Т. З. Азатян, В. М. Мальцев и др. ФГВ, 1978, 14, 6, 88.
13. В. М. Шкиро, В. Н. Доронин, И. П. Боровинская. Вторая Всесоюзная конференция по технологическому горению. Тезисы докл. Черногоровка, 1978.
14. М. А. Корчагин, В. А. Подергин. Вторая Всесоюзная конференция по технологическому горению. Тезисы докл. Черногоровка, 1978.
15. М. А. Корчагин, В. А. Подергин. ФГВ, 1979, 15, 3, 48.
16. М. А. Корчагин, В. В. Александров, В. А. Неропов. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1979, 14, 6, 104.
17. В. Б. Федоров, М. Х. Шоршоров, Д. К. Хакимова. Углерод и его взаимодействие с металлами. М., Металлургия, 1978.
18. Г. В. Самсонов, И. М. Вилицкий. Тугоплавкие соединения. М., Металлургия, 1976.
19. Э. Стормс. Тугоплавкие карбиды. М., Атомиздат, 1970.
20. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор. Физическое материальное ведение карбидов. Киев, Наукова думка, 1974.
21. P. Costa, R. R. Conte. Compaunds of Interest in Nucl. Reactor Technology. Ed. by J. Waber and P. Chiotti. The Metals Society AIME. Michigan, 1975, p. 10.
22. А. Г. Акоюн, С. К. Долуханян, И. П. Боровинская. ФГВ, 1978, 14, 3, 70.
23. Технология тонких пленок. Справочник. Под ред. Л. Майссела и Г. Глэнга. Т. 1, 2. М., Советское радио, 1977.
24. В. П. Елютин, В. П. Соседов и др.— В сб.: Конструкционные материалы на основе углерода (тематический отраслевой сборник трудов, № 9). М., Металлургия, 1974.
25. Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. Физико-химические основы смачивания и растекания. М., Химия, 1976.
26. Ю. П. Конюшая. Открытия советских ученых. М., Московский рабочий, 1979.
27. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. Вторая Всесоюзная конференция по технологическому горению. Тезисы докл. Черногоровка, 1978.
28. В. В. Барзыкин, В. П. Стовбун.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черногоровка, 1975.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОЙ ВОЛНЫ В СВС-ПРОЦЕССАХ

(на примере синтеза боридов)

А. А. Зенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсиян

(Черногоровка)

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой волну экзотермического взаимодействия со всеми характерными особенностями (зона прогрева, взаимодействующие зоны химических реакций и т. д.) [1—3]. Исследование структуры распространя-