

УДК 546

ГЕНЕРАЦИЯ ТЕРМОЭДС ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСЕЙ $Ti + xB$

В. А. Щербаков, В. Ю. Баринов

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

Изучены закономерности генерации термоЭДС при горении смесей порошков титана и бора под давлением. Показано, что при содержании бора в смеси менее 2.5 моль термоЭДС генерируется в виде постоянного положительного сигнала, при $2.5 < B < 4.0$ моль — в виде постоянного отрицательного сигнала, а при $B > 4.0$ моль — отрицательного импульса. Генерация положительного сигнала обусловлена электронным типом проводимости частиц титана, а отрицательная — «дырочной» проводимостью частиц бора. Получены экспериментальные зависимости максимальной температуры, средней скорости, ширины волны горения и термоЭДС от молярного содержания бора в смеси. Показано, что наибольшая ширина волны горения составляет около 10 мм, а минимальная (критическая) — 1 мм.

Ключевые слова: безгазовое горение, СВС, термоЭДС, скорость горения, титан, бор.

DOI 10.15372/FGV20220106

ВВЕДЕНИЕ

Разработка производительных и энергоэффективных методов получения тугоплавких неорганических материалов на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1] стимулировала изучение закономерностей и механизмов горения гетерогенных конденсированных систем. Предмет исследований — выяснение тепловой, химической и электрической структур волны горения. Основное внимание уделялось распределению в волне горения температуры и концентраций промежуточных и конечных продуктов. На основании полученных результатов определяли оптимальные условия получения целевого продукта заданных фазового и дисперсного составов. Дополнительная информация о механизме горения может быть получена при изучении электрической структуры, которая связана с тепловой и химической структурами волны горения. Данные об электрической структуре можно использовать как для уточнения тепловой структуры, так и для диагностики горения гетерогенных систем, включая стадии зажигания, горения и остывания конечного продукта. Важно отметить, что измерение разности электрических потенциалов в волне горения осуществляется практически безынерционно, так как измерительные приборы обладают высоким быстродействием. Однако, несмотря на на-

учное и практическое значение, электрическая структура волны горения гетерогенных систем практически не изучена.

Генерацию электрических сигналов при горении гетерогенных систем изучали, измеряя разность электрических потенциалов между находящимися в образце электродами. Установлено, что при горении образца между электродами возникают три типа электрических сигналов: положительный (тип I), отрицательный (тип II), биполярный (тип III) [1–6]. Форма электрических сигналов зависит от физико-химических характеристик реагентов и состава реакционной смеси.

Возникновение электрических сигналов при горении гетерогенных систем связывают с действием различных механизмов. В [7, 8] генерацию термоЭДС объясняют пространственным разделением катионов и анионов в волне горения из-за различия скоростей диффузии. Влияние на термоЭДС эмиссии и перенос фильтрующимся газом ионов и электронов в поровом пространстве изучали в [9]. Сделано предположение, что полярность термоЭДС определяется соотношением газопроницаемости экзотермической смеси и конечного продукта: фильтрация газа через экзотермическую смесь должна приводить к положительному электрическому сигналу, а через конечный продукт — к отрицательному. В [10] показано, что горение порошковой смеси $Co-S$ сопровождается генерацией постоянной, импульсной и пере-

менной электродвижущей силы и сверхравновесной эмиссией носителей электрических зарядов. На основе результатов зондовых измерений установлено, что при горении происходят неравновесное возбуждение свободных электронов до энергии 150 Вт и периодическая автомодуляция эмиссионного тока [11, 12].

Отметим, что описанные выше механизмы не позволяют объяснить полученные результаты с единых позиций. Анализ экспериментальных результатов затруднен отсутствием корреляции между градиентом температуры в волне горения и разностью электрических потенциалов. Это обусловлено тем, что температуру и разность электрических потенциалов измеряли с помощью термопар и электродов, установленных в разных точках образца. Эти недостатки можно устранить, если проводить указанные измерения в одних и тех же точках [13–15] и инициировать горение исследуемого образца в условиях квазистатического сжатия. Последнее препятствует разрушению образца под действием примесных газов, выделяющихся в волне горения, и искажению термоэлектрического сигнала.

Цель работы — исследование влияния состава гетерогенной смеси титана и бора на генерацию термоЭДС и параметры горения. Выбор системы Ti—B в качестве объекта исследования обусловлен возможностью широкого варьирования содержания бора в реакционной смеси и ее проводимости.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакционные смеси готовили из порошков титана марки ПТМ (размер частиц <45 мкм) и бора аморфного черного (размер частиц <0.2 мкм). Порошки титана и бора предварительно сушили при температуре 120 °С и смешивали в шаровой мельнице объемом 2 л при соотношении массы шаров и массы смеси 1 : 10 в течение 40 мин. Цилиндрические образцы диаметром 12 мм прессовали давлением 200 МПа до относительной плотности 0.6. Сборку из трех образцов, установленных на общей оси, помещали в пресс-форму, снабженную системой инициирования реакции горения. Длина центрального образца — 15 мм, крайних — 10 мм. В экспериментах измеряли возникающие при горении смеси Ti + xB разности электрических потенциалов и разность температур в точках 1 и 2. Разность температур измеряли вольфрам-рениевыми термо-

парами ВР5/20 с диаметром спая 200 мкм, а разность электрических потенциалов — между однородными термопарными электродами. До инициирования реакции горения образец с помощью пневматического пресса нагружали давлением 64 МПа и поддерживали постоянным в ходе эксперимента. Горение инициировали в верхней части сборки раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью. Методика эксперимента и схема установки подробно описаны в [15].

Электрическое сопротивление исходных образцов и конечного продукта измеряли цифровым вольтметром В7-40. Фазовый состав конечного продукта изучали с помощью дифрактометра ДРОН-3 с использованием монохроматического Cu K α -излучения. Съемку дифрактограмм проводили в режиме шагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20 \div 80^\circ$ с шагом съемки 0.2° . Полученные дифрактограммы анализировали с использованием компьютерной программы Crystallographica Search Match и базы данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Микроструктуру продуктов взаимодействия изучали методами растровой электронной микроскопии на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Электрическое сопротивление исходных и сгоревших образцов

Титан и бор обладают противоположными электрическими характеристиками: титан — проводник, а бор — диэлектрик. На рис. 1 представлены зависимости электрического сопротивления исходных и сгоревших образцов от содержания бора. Видно, что при увеличении содержания бора в смеси от 0.75 до 5.5 моль электрическое сопротивление исходных образцов возрастает от 1.4 Ом до 1 МОм. Первое предельное значение соответствует электрическому сопротивлению частиц титана, второе — частиц бора.

На зависимости электрического сопротивления от содержания бора в исходном образце (рис. 1, кривая 1) можно выделить три участка. При B/Ti < 2.5 (первый участок) исходный образец обладает минимальным электрическим сопротивлением, так как из-за низкой концен-

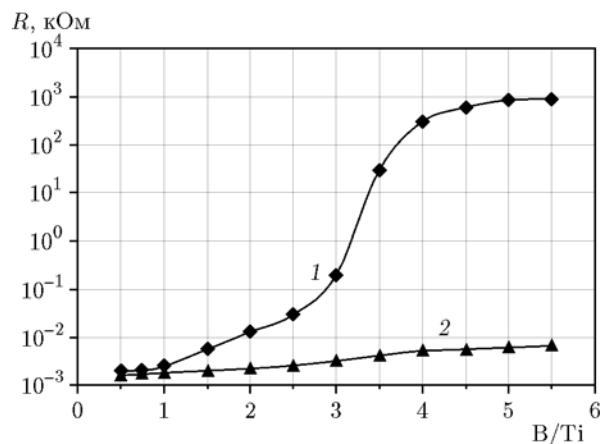


Рис. 1. Зависимости электрического сопротивления исходного образца (1) и конечного продукта (2) от молярного содержания бора

трации бора эффективное сечение проводника, образованного частицами титана, достигает наибольшего значения. При $2.5 < B/Ti < 4.0$ (второй участок) с увеличением концентрации частиц бора сечение титанового проводника уменьшается, что приводит к резкому увеличению электрического сопротивления образца. В этом случае в смеси образуются электрические цепи, состоящие из частиц титана или бора. Эквивалентную электрическую схему исходного образца можно представить в виде параллельно включенных сопротивлений титана и бора. Электрическое сопротивление образца принимает промежуточные значения между электросопротивлениями титана и бора. При $4.0 < B/Ti < 5.5$ (третий участок) электриче-

ское сопротивление образца равно электрическому сопротивлению бора.

Как видно из рис. 1 (кривая 2), в ходе горения электросопротивление образцов уменьшается, причем чем выше содержание бора, тем больше уменьшение. Это обусловлено образованием в ходе экзотермического взаимодействия реагентов TiB и TiB_2 , обладающих высокой электропроводностью, а также уменьшением содержания бора. По данным рентгенофазового анализа при $B < 2$ моль конечный продукт содержит только электропроводные компоненты (Ti , TiB , Ti_3B_4 , TiB_2), а при $B > 2$ моль — TiB_2 и B .

На рис. 2 представлены изломы образцов, полученных при горении смесей $Ti + 0.75B$ и $Ti + 5.5B$. Видно, что в первом случае зерна боридов титана окружены титановой связкой (рис. 2,а). Во втором случае, несмотря на высокое содержание свободного бора, частицы TiB_2 находятся в контакте и образуют электрические цепочки (рис. 2,б). В обоих случаях образовавшиеся структуры обеспечивают низкое электрическое сопротивление конечного продукта.

2.2. Генерация термоЭДС при горении смеси $Ti + xB$

Кинетические кривые температурного градиента и разности электрических потенциалов, возникающих при горении смеси $Ti + xB$, представлены на рис. 3. Видно, что при горении образца с молярным соотношением

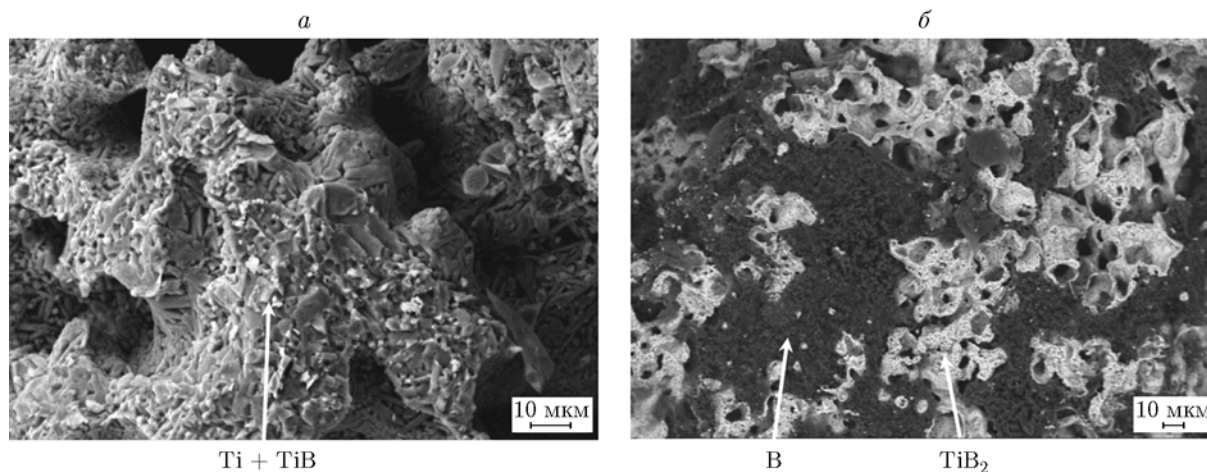


Рис. 2. Структуры изломов образцов, полученных при горении смесей $Ti + 0.75B$ (а) и $Ti + 5.5B$ (б)

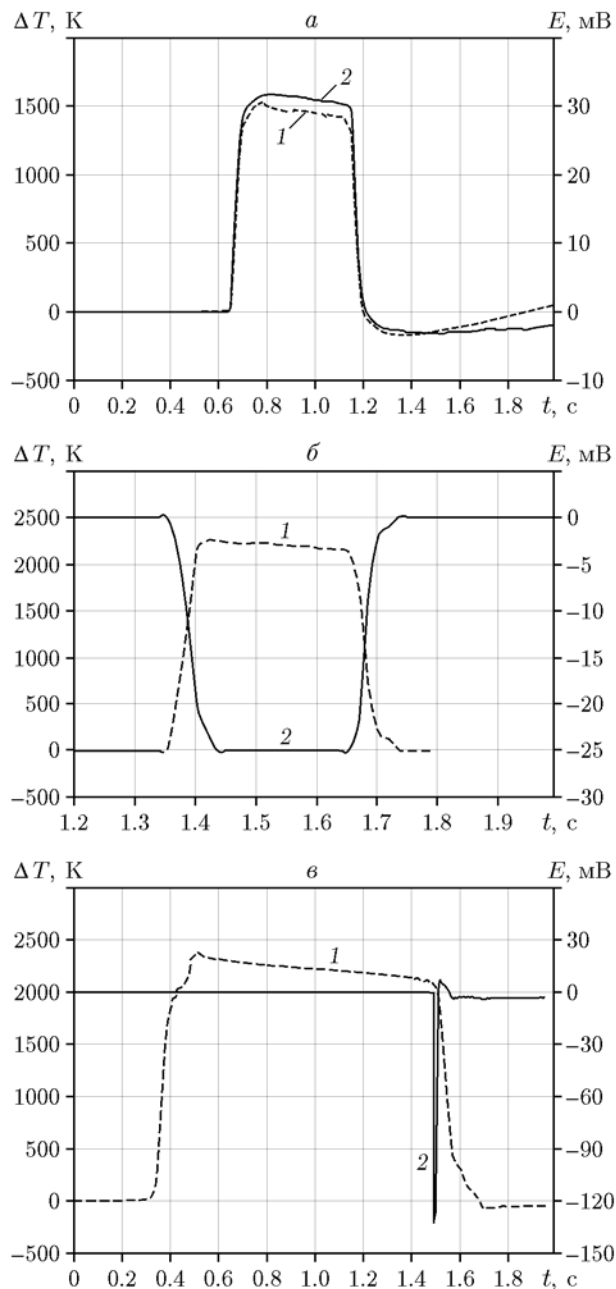


Рис. 3. Зависимости разности температур (штриховые линии 1) и разности электрических потенциалов (сплошные линии 2) от времени при горении смесей с молярным соотношением $B/Ti = 0.75$ (а), 3.5 (б), 5.5 (в)

$B/Ti = 0.75$ генерируется электрический сигнал положительной полярности П-образной формы (рис. 3,а). ТермоЭДС в начальной части кривой возрастает пропорционально температуре горения, измеряемой первой термопарой. При распространении волны го-

рения между термопарами термоЭДС остается практически постоянной, равной 34 мВ. При приближении волны горения ко второй термопаре термоЭДС уменьшается. Длительность электрического сигнала соответствует времени горения. Отметим, что температурный градиент и термоЭДС изменяются синхронно. Электрический сигнал аналогичной формы генерируется при горении смесей титан — сажа [13, 14] и титан — кремний [15].

При горении состава $B/Ti = 3.5$ генерируется электрический сигнал отрицательной полярности П-образной формы амплитудой -25 мВ (рис. 3,б). Отметим, что общие закономерности появления электрического сигнала совпадают с рассмотренным выше случаем: температурный градиент и термоЭДС изменяются синхронно и время генерации термоЭДС соответствует времени распространения волны горения от первой термопары ко второй. Единственное отличие заключается в том, что температура и термоЭДС изменяются симбатно.

Иная форма электрического сигнала наблюдается при горении смесей с высоким молярным содержанием бора. Эксперименты показали, что при горении состава $B/Ti = 5.5$ генерируется короткий электрический импульс длительностью 0.2 с и амплитудой -130 мВ (рис. 3,в). При приближении волны горения к первой термопаре и распространении волны между термопарами электрический сигнал отсутствует, а появляется только при приближении волны горения ко второй термопаре. Причины возникновения термоЭДС положительной и отрицательной полярности будут обсуждаться ниже.

Полученные результаты представлены на рис. 4 в виде зависимости термоЭДС от разницы температур. Видно, что вольт-температурные характеристики горения смеси титана и бора имеют форму гистерезиса. Верхняя часть зависимости соответствует формированию электрического сигнала при распространении волны горения к первой термопаре (разность температур возрастает), а нижняя — при распространении волны ко второй термопаре (разность температур уменьшается). Угол наклона кривых гистерезиса зависит от температурного коэффициента термоЭДС. При горении образца состава $B/Ti = 0.75$ температурный коэффициент термоЭДС имеет положительное (рис. 4,а),

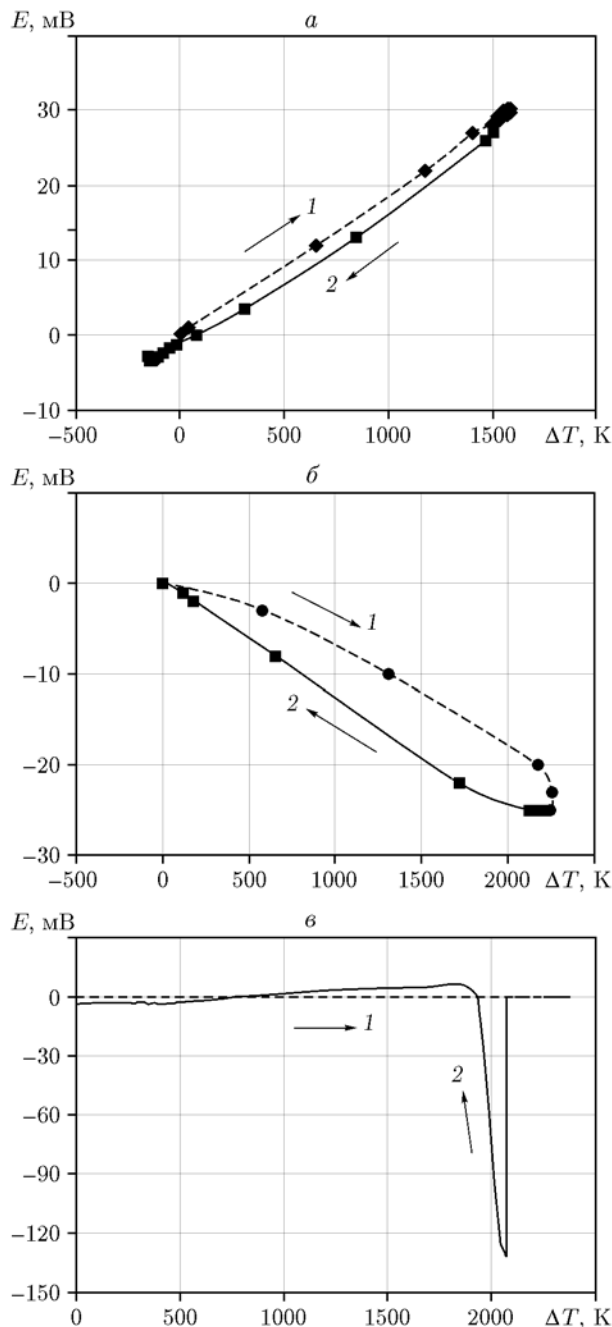


Рис. 4. Зависимость термоЭДС от разности температур при горении смесей с молярным соотношением $B/Ti = 0.75$ (а), 3.5 (б), 5.5 (в)

а при $B/Ti > 3$ — отрицательное значение (рис. 4, б, в).

2.3. Параметры горения

Кинетические кривые термоЭДС удобно использовать для диагностики горения гетерогенных конденсированных систем, так как они

отражают все стадии процесса: инициирование, горение, его распространение и остывание конечного продукта [16]. Среднюю скорость (u) и ширину волны (L) горения рассчитывали по формулам

$$u = S/t_c,$$

$$L = ut_r,$$

где S — расстояние между термопарами, t_c — время распространения волны горения между термопарами, t_r — время реакции, в течение которого температура в волне горения увеличивается от T_0 до $T_{\max}$. Значения t_c и t_r определяли из кинетической кривой термоЭДС, а максимальную температуру горения — из температурного профиля волны горения по методике, описанной в [15].

На рис. 5, 6 представлены зависимости адиабатической и экспериментальной температур горения, а также скорости и ширины волны горения от молярного содержания бора в смеси. Видно, что качественно все кривые изменяются подобным образом: при $B/Ti = 2$ достигаются максимальные значения, а вблизи пределов горения при $B/Ti = 0.75$ и 5.5 значения температуры, скорости и ширины волны горения минимальны. Это указывает на взаимосвязь параметров горения: при максимальной температуре процесса скорость и ширина волны горения максимальны. При снижении температуры уменьшаются скорость и ширина волны горения. Чем меньше ширина волны горения, тем выше интенсивность теплотер. При уменьшении ширины волны горения ниже критического значения происходит погасание.

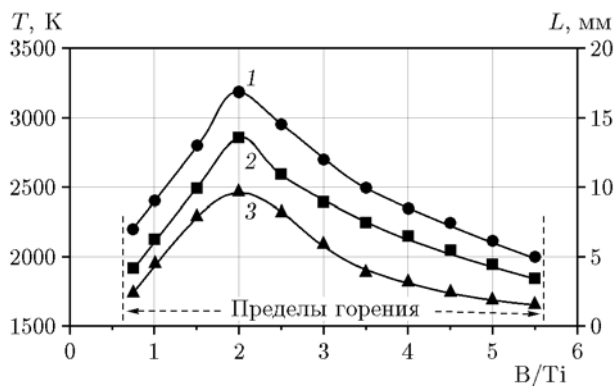


Рис. 5. Зависимости адиабатической (1), экспериментальной (2) температур горения и ширины волны горения (3) от молярного содержания бора в смеси

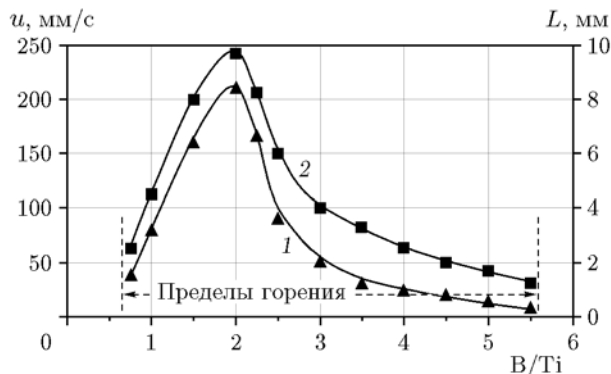


Рис. 6. Зависимости скорости горения (1) и ширины волны горения (2) от молярного содержания бора в смеси

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для объяснения возникновения термоЭДС при горении образца, спрессованного из смеси порошков титана и бора, рассмотрим взаимодействие реагентов на поверхности частиц титана с образованием твердого слоя продукта. В волне горения атомы бора, обладающие высокой диффузионной подвижностью, диффундируют внутрь частицы титана через нарастающий слой диборида титана в виде ионов. Слой продукта образуется на всей поверхности частицы титана. Поэтому отсутствует направленный диффузионный поток, состоящий из ионов бора.

Представленные выше результаты экспериментов показали, что ширина волны горения смеси титана с бором значительно (на несколько порядков) превышает размер частиц титана. Это указывает на то, что частицы титана нагреваются равномерно и распределением температуры в реакционной ячейке можно пренебречь. Согласно теории Вагнера — Шмальцерида [17, 18] диффузия ионов осуществляется во всех направлениях, а слой образовавшегося продукта или любая его часть являются электронейтральными. Электронейтральность реакционной ячейки сохраняется за счет эквивалентного потока электронов через слой диборида титана. Очевидно, что диффузия ионов бора не вызывает генерацию термоЭДС и не влияет на полярность электрического сигнала.

Возникновение разности электрических потенциалов при формировании градиента температуры в образце можно объяснить проявлением эффекта Зеебека. Это приводит к перераспределению плотности носителей элек-

трических зарядов — свободных электронов из горячей части проводника в холодную. Аналогичное пространственное разделение зарядов происходит в волне горения гетерогенной смеси с молярным соотношением бора $V/Ti = 0.75$. Исходный и сгоревший образцы обладают высокой электропроводностью. При горении из горячей части образца свободные электроны с высокой кинетической энергией смещаются в холодную часть образца. В результате в горячем продукте горения создается положительный заряд, а в холодной исходной части образца — отрицательный заряд. Наибольшее значение термоЭДС достигалось вблизи первой термодины при максимальном градиенте температуры в волне горения. При приближении волны горения ко второй термодине градиент температуры обращается в нуль. Поэтому длительность термоЭДС соответствует времени распространения волны горения между термодинамиками.

При горении образца состава $V/Ti = 3.5$ возникает термоЭДС отрицательной полярности. Исходный образец можно представить в виде структуры из двух взаимопроникающих электрических цепочек, состоящих из частиц титана или бора, а эквивалентную электрическую схему такого образца — в виде параллельно включенных электрических сопротивлений титана и бора. Электрические цепочки, состоящие из частиц титана, обладают n -проводимостью, а из частиц бора — p -проводимостью. Носителями электрических зарядов в первом случае являются свободные электроны, во втором — «дырки», которые, в отличие от электронов, переносят положительный электрический заряд. При нагреве «дырки» диффундируют в направлении распространения волны горения из горячей части образца в холодную, перенося положительный электрический заряд. Это приводит к пространственному разделению зарядов, в результате которого горячий конечный продукт приобретает отрицательный заряд, а передний фронт горения — положительный. Таким образом, можно считать, что в волне горения электрические заряды генерируются двумя электрическими источниками, которые соединены параллельно разноименными полюсами. Общее электрическое напряжение определяется суммой напряжений отдельных электрических источников.

При нагреве реакционной смеси в волне горения концентрации носителей зарядов воз-

растают. С ростом температуры концентрация «дырок» в частицах бора увеличивается больше, чем свободных электронов в частицах титана. Поэтому при горении образца состава $B/Ti = 3.5$ генерируется термоЭДС отрицательной полярности амплитудой -25 мВ.

Дальнейшее увеличение содержания бора в образце приводит к изменению режима генерации термоЭДС: вместо непрерывного электрического сигнала генерируется короткий электрический импульс длительностью 0.2 с и амплитудой -130 мВ. Изменение режима генерации обусловлено разрушением электропроводных цепочек из-за увеличения расстояния между частицами титана. Это приводит к выключению электрического источника, связанного с перемещением свободных электронов в частицах титана. Формирование электрического импульса обусловлено тем, что из-за высокого электрического сопротивления исходного образца отсутствует гальваническая связь волны горения со второй термопарой. Гальваническая связь волны с первой термопарой осуществляется через конечный продукт, обладающий высокой электропроводностью. Со второй термопарой гальваническая связь устанавливается только при приближении к ней волны горения. В этих условиях достигается максимальное отрицательное значение термоЭДС, которое обеспечивается движением «дырочных» носителей электрических зарядов в частицах бора. Длительность электрического импульса ограничена временем экзотермического взаимодействия реагентов, в ходе которого уменьшается содержание свободного бора и образуются электрические контакты между частицами диборида титана. Последнее приводит к образованию электрических цепочек из частиц диборида титана и к разрушению «дырочной» проводимости образца.

ВЫВОДЫ

1. Изучены закономерности генерации термоЭДС при горении образца, спрессованного из смеси порошков титана и бора, под давлением. Показано, что при молярном содержании бора в смеси $B/Ti < 2.5$ термоЭДС генерировалась в виде постоянного положительного сигнала, при $2.5 < B/Ti < 4.0$ — в виде постоянного отрицательного сигнала, а при $B/Ti > 4.0$ — отрицательного импульса. Генерация положительного сигнала обусловлена электронным типом про-

водимости частиц титана, а отрицательная — «дырочной» проводимостью частиц бора.

2. Получены экспериментальные зависимости максимальной температуры, средней скорости, ширины волны горения и термоЭДС в зависимости от молярного содержания бора в интервале $0.75 < B/Ti < 5.5$. Показано, что при $B/Ti = 2$ достигаются максимальные значения, а вблизи пределов горения по содержанию бора $B/Ti = 0.75$ и 5.5 — минимальные значения температуры, скорости и ширины волны горения. Наибольшая ширина волны горения составляет ≈ 10 мм, а минимальная (критическая) ≈ 1 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Нерсисян М. Д., Мержанов А. Г. Электрохимические явления в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 1996. — Т. 351, № 6. — С. 780–782.
2. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В., Мержанов А. Г. Влияние нетепловых эффектов электрического поля на процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Докл. АН. — 1997. — Т. 352, № 6. — С. 771–773.
3. Morozov Yu. G., Kuznetsov M. V., Merzhanov A. G. Electric fields in the processes of self-propagating high-temperature synthesis // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 1997. — V. 6, N 1. — P. 1–13.
4. Nersesyan M. D., Claycomb J. R., Ritchie J. T., Miller J. H., Jr, Richardson J. T., Luss D. Electric and magnetic fields generated by SHS // J. Mater. Synth. Process. — 2001. — V. 9, N 2. — P. 63–72.
5. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В. Динамическая ионография СВС-процессов // Хим. физика. — 2001. — Т. 20, № 11. — С. 34–39.
6. Maksimov Yu. M., Itin V. I., Smolyakov V. K., Kirdeyashkin A. I. SHS in electric and magnetic fields // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2002. — V. 10, N 3. — P. 295–329.
7. Морозов Ю. Г., Кузнецов М. В. О происхождении электродвижущей силы горения // Хим. физика. — 2000. — Т. 19, № 11. — С. 98–104.
8. Филимонов И. А., Кидин Н. И. Высокотемпературный синтез горением: генерация внутренних и воздействие внешних электромагнитных полей (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 6. — С. 34–53.
9. Смоляков В. К., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М. К теории электрических явлений при горении гетерогенных систем с конденсированными продуктами // Физика горения и взрыва. — 2002. — Т. 38, № 6. — С. 76–82.

10. Максимов Ю. М., Кирдяшкин А. И., Корогодов В. С., Поляков В. Л. Генерация и перенос электрического заряда при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе на примере системы Co—S // Физика горения и взрыва. — 2000. — Т. 36, № 5. — С. 130–133.
11. Кирдяшкин А. И., Поляков В. Л., Максимов Ю. М., Корогодов В. С. Особенности электрических явлений в процессах самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Физика горения и взрыва. — 2004. — Т. 40, № 2. — С. 61–67.
12. Максимов Ю. М., Кирдяшкин А. И., Габбасов Р. М., Саламатов В. Г. Эмиссионные явления в волне горения СВС // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 4. — С. 121–127.
13. Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu. SHS under pressure: I. Thermal electromotive force arising during combustion of Ti + C mixtures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2011. — V. 20, N 1. — P. 33–35.
14. Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu. SHS under pressure: II. Effect of applied pressure on burning velocity in Ti + C mixtures // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2011. — V. 20, N 1. — P. 36–39.
15. Щербаков В. А., Баринов В. Ю. Измерение термоЭДС и определение параметров горения смеси 5Ti + 3Si в условиях квазиизостатического сжатия // Физика горения и взрыва. — 2017. — Т. 53, № 2. — С. 39–46. — DOI: 10.15372/FGV20170205.
16. Проскудин В. Ф. ЭДС твердопламенного горения гетерогенных систем в насыпном и прессованном виде // Физика горения и взрыва. — 2006. — Т. 42, № 4. — С. 71–77.
17. Wagner C., Schottky W. Theorie der geordneten Mischphasen // Z. Phys. Chem. — 1930. — Bd B11. — S. 163–210.
18. Schmalzried H. Chemical Kinetics of Solids. — Weinheim: VCH, 1995.

Поступила в редакцию 16.02.2021.

Принята к публикации 21.04.2021.
