

УДК 546.543.261

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМОЭДС И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГОРЕНИЯ СМЕСИ $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ В УСЛОВИЯХ КВАЗИИЗОСТАТИЧЕСКОГО СЖАТИЯ

В. А. Щербаков, В. Ю. Баринов

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

Представлены экспериментальные зависимости температуры, термоЭДС, скорости и ширины волны горения гетерогенной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ от давления квазиизостатического сжатия. Параметры горения рассчитаны на основе данных, полученных при измерении градиента температуры и разности электрических потенциалов в волне горения. Показано, что в условиях квазиизостатического сжатия максимальная скорость горения составляет 90 мм/с, а ширина волны горения — 10 мм. Установлено, что вольт-температурная характеристика горения гетерогенной смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ имеет форму гистерезиса. Обсуждается причина возникновения гистерезиса, связанная с изменением объемной концентрации носителей электрических зарядов в волне горения.

Ключевые слова: горение, СВС, ЭДС, квазиизостатическое сжатие.

DOI 10.15372/FGV20170205

ВВЕДЕНИЕ

Диагностика гетерогенного горения включает в себя исследование закономерностей горения, определение тепловой структуры волны горения и анализ состава и микроструктуры промежуточного и конечного продуктов [1]. В литературе наиболее широко представлены результаты исследования систем, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1]. В них температуру горения измеряли с помощью термопар и оптических пирометров [2, 3], а скорость горения — с помощью фоторегистрации и видеозаписи процесса [4]. Указанные методы являются простыми и надежными, но недостаточно информативными. Ограничение связано с тем, что термопарные измерения позволяют получить информацию о процессах, протекающих в локальной области, в которой находится спай термопары, а оптические методы — в поверхностном слое образца. Точность оптических измерений зависит от степени искривления фронта горения, связанного с отводом тепла в окружающую среду.

Данные о закономерностях горения представляют научный и практический интерес,

так как необходимы для определения оптимальных условий получения качественного продукта СВС. В настоящее время подробно изучены зависимости скорости, температуры горения, состава конечного продукта от состава реакционной смеси, дисперсности исходных реагентов, геометрического размера, плотности и начальной температуры образца и давления газовой среды. Однако влияние давления квазиизостатического сжатия на закономерности горения практически не изучено. Это обусловлено тем, что измерение скорости горения образца, помещенного в пресс-форму, затруднено отсутствием возможности визуального наблюдения.

Исследование горения гетерогенных систем под давлением является актуальной задачей, связанной с определением оптимальных режимов получения керамических и твердосплавных материалов методами СВС-компактирования [5] и СВС-экструзии [6]. В связи с разработкой этих технологий актуальной задачей является разработка интегральных методов исследования горения СВС-систем под давлением, которые позволили бы получать информацию о протекании экзотермического взаимодействия во всем объеме исследуемого образца на стадиях инициирования, распространения фронта горения и остывания конечного продукта.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИСМАН (регистрационный номер 01201351580).

© Щербаков В. А., Баринов В. Ю., 2017.

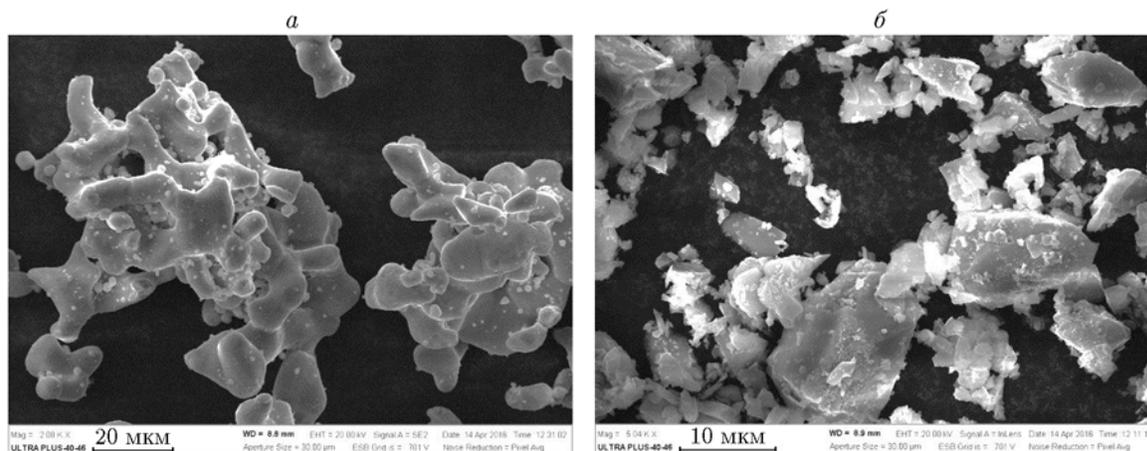


Рис. 1. Типичная форма частиц титана (а) и кремния (б)

В настоящей работе предложен метод диагностики параметров горения гетерогенной смеси в условиях квазиизостатического сжатия, основанный на одновременном измерении температуры и возникающей при горении термоЭДС. Последняя является интегральной характеристикой процесса, поскольку зависит от объемной концентрации носителей зарядов при формировании градиента температуры в исследуемом образце. Измерение температурных зависимостей термоЭДС позволит диагностировать различные стадии процесса и измерить параметры горения гетерогенной смеси.

Эффективность измерения термоЭДС для определения параметров горения показана в [7, 8]. С помощью данного метода изучены закономерности горения смеси титан — сажа в условиях квазиизостатического сжатия, установлено, что скорость горения увеличивается почти на порядок. Измерение параметров горения смеси титан — сажа обеспечивается тем, что оба компонента участвуют в формировании термоЭДС, так как являются хорошими проводниками электрических зарядов.

В данной работе исследуется горение смеси титан — кремний в условиях квазиизостатического сжатия. Она отличается от смеси титан — сажа тем, что один из ее компонентов является проводником, а второй — полупроводником.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовали реакционную смесь, приготовленную из порошков титана марки ПТМ ($r < 50$ мкм) и кремния

($r < 8$ мкм). На рис. 1 представлена типичная форма частиц исходных порошков титана и кремния. Частицы титана имеют дендритную, а кремния — осколочную форму. Исходные порошки предварительно сушили при температуре 150 °С для удаления влаги и перемешивали в шаровой мельнице объемом 6 л в течение 40 мин (соотношение массы шаров и смеси 1 : 10). Из приготовленной смеси давлением 200 МПа прессовали цилиндрические образцы диаметром 12 мм и высотой 10 и 15 мм до относительной плотности 0.6.

Закономерности горения смеси порошков титана и кремния изучали в условиях квазиизостатического сжатия. Экспериментальная установка (рис. 2) состоит из пневматического пресса усилием 8 т, реакционной пресс-формы и системы регистрации тепловых и электрических характеристик. В пресс-форму помещали сборку, состоящую из трех образцов, установленных на общей оси. Длина центрального образца — 15 мм, крайних — 10 мм. Внутренний диаметр пресс-формы из нержавеющей стали — 32 мм, толщина стенок — 20 мм. Свободный объем в пресс-форме заполняли кварцевым песком дисперсностью $200 \div 250$ мкм. Дисперсная среда передает давление сжатия и обеспечивает удаление примесного газа, выделяющегося в ходе горения. Давление от 1 до 100 МПа устанавливали до инициирования реакции горения и поддерживали постоянным в ходе эксперимента.

Горение образца инициировали раскаленной электрическим током вольфрамовой спиралью. Температуру горения измеряли вольфрам-рениевыми термопарами ВР5/20 с диа-

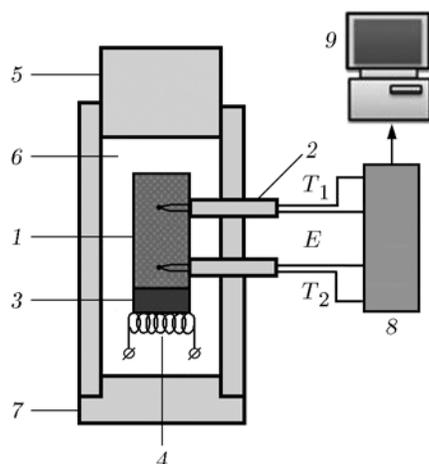


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для исследования закономерностей горения гетерогенных систем в условиях квазиизостатического сжатия:

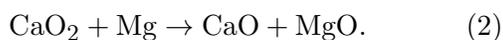
1 — образец, 2 — термопары VP5/20 (T_1 и T_2), 3 — поджигающая таблетка, 4 — вольфрамовая спираль, 5 — пуансон, 6 — дисперсная среда (SiO_2), 7 — пресс-форма, 8 — аналого-цифровой преобразователь, 9 — компьютер

метром сая 200 мкм. Термопары помещали в керамические трубки (диаметр 3 мм) и устанавливали между образцами. Корректность использования термопары подтверждается расчетом характерного времени нагрева по формуле

$$t = R^2/\chi, \quad (1)$$

где R — радиус сая термопары, χ — температуропроводность термопарного электрода. При $R = 100$ мкм и $\chi = 25.4 \cdot 10^{-6}$ м²/с [9] время нагрева составляет 0.4 мс. Полученное значение много меньше времени роста температуры в волне горения (100 ÷ 200 мс) и времени горения — распространения волны горения между термопарами, что подтверждает корректность использования данной термопары.

Для устранения электрических помех (наводок), препятствующих измерению термоЭДС, между вольфрамовой спиралью и исследуемым образцом помещали поджигающую таблетку диаметром 12 мм и высотой 10 мм, прессованную из стехиометрической смеси порошков пероксида кальция и магния. Взаимодействие реагентов протекало с образованием оксидов кальция и магния по схеме



Высокая температура горения поджигающего состава обеспечивала зажигание исследуемого образца, а диэлектрические продукты горения изолировали его от гальванической связи с вольфрамовой спиралью.

Усиленные электрические сигналы оцифровывали с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) L-1250 и записывали в память компьютера. Максимальная частота дискретизации одного канала составляла 20 кГц.

Данная методика позволяет регистрировать разность температур (ΔT) и электрических потенциалов (E) в двух точках на оси образца. В качестве измерительных электродов использовали термопарные электроды VP5.

Фазовый состав конечного продукта изучали методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-3 (двойной дифракционный угол изменяли в интервале $2\theta = 20 \div 80^\circ$ с шагом 0.02°), а микроструктуру — с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus. Параметры ячейки фазы Ti_5Si_3 рассчитывали с помощью программного комплекса НПП «Буревестник» с точностью 0.003 Å.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Морфология продуктов горения

На рис. 3 представлены рентгенограммы продуктов горения, полученных при давлениях $p = 16, 40$ и 80 МПа. Все дифракционные пики соответствуют фазе Ti_5Si_3 . Табличные и экспериментальные параметры ячейки фазы Ti_5Si_3 , рассчитанные для отражений (002), (210), (102), (211), (300), (112), (222), приведены в табл. 1. Видно, что экспериментальные параметры отличаются от табличных на 0.002 Å. Это указывает на то, что независимо от давления сжатия в волне горения формируется однофазный конечный продукт — Ti_5Si_3 .

Микроструктура конечного продукта, синтезированного при $p = 16$ МПа, как видно из рис. 4, представляет собой пористый материал, состоящий из частиц Ti_5Si_3 размером 10 ÷ 15 мкм. Результаты элементного анализа (табл. 2) показали, что содержание кремния в конечном продукте составляет 20.66 ÷ 27.38 % (масс.), титана — 72.62 ÷ 79.34 %. Полученные значения соответствуют стехиометрическому содержанию титана и кремния в силициде титана.

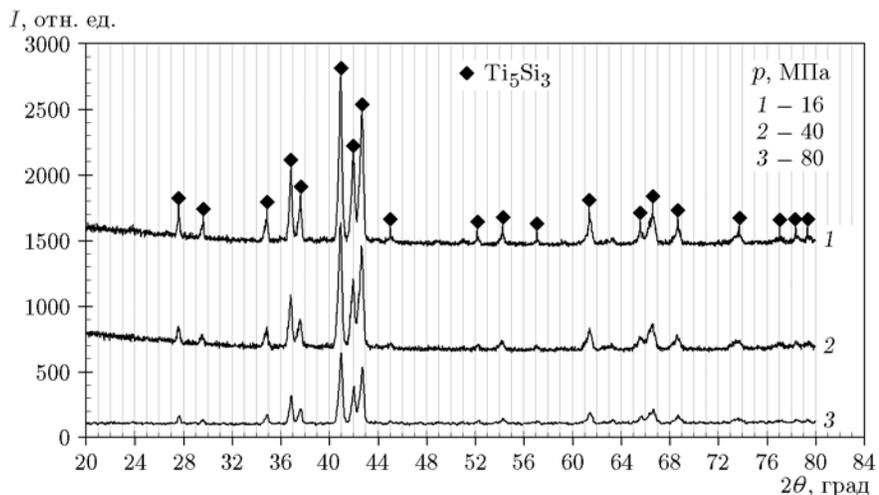


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов горения, полученных при различных давлениях

Таблица 1

Параметры ячейки фазы Ti_5Si_3

| p , МПа | Параметры ячейки, Å | | Индекс отражения** | | | | | | |
|-----------|---------------------|-------|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | 211 | 112 | 300 | 210 | 102 | 002 | 222 |
| | a | c | 2θ , град | | | | | | |
| * | 7.444 | 5.143 | 40.95 | 42.70 | 42.01 | 36.87 | 37.64 | 34.87 | 61.43 |
| 16 | 7.442 | 5.140 | 40.98 | 42.74 | 42.03 | 36.89 | 37.63 | 34.88 | 61.48 |
| 40 | 7.446 | 5.143 | 40.94 | 42.68 | 41.98 | 36.84 | 37.60 | 34.84 | 61.45 |
| 80 | 7.443 | 5.141 | 40.95 | 42.70 | 42.00 | 36.86 | 37.62 | 34.88 | 61.46 |

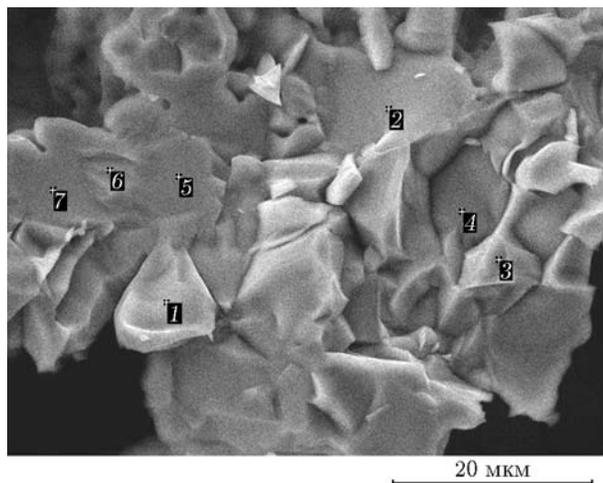
*Стандартные параметры индексов отражений и ячейки фазы Ti_5Si_3 из базы данных PDF-2 (№ 29-1362).**Погрешность измерения $\pm 0.02^\circ$.

Рис. 4. Микроструктура продукта горения смеси титана и кремния (1–7 см. в табл. 2)

Таблица 2

Элементный состав конечного продукта

| Образец | Si | Ti |
|---------|-------|-------|
| 1 | 24.18 | 75.82 |
| 2 | 26.36 | 73.64 |
| 3 | 27.38 | 72.62 |
| 4 | 23.96 | 76.04 |
| 5 | 20.66 | 79.34 |
| 6 | 26.55 | 73.45 |
| 7 | 25.03 | 74.97 |

2.2. Изменение ЭДС и градиента температуры

Рис. 5 иллюстрирует изменение во времени разности температур $\Delta T = T_1 - T_2$ и элек-

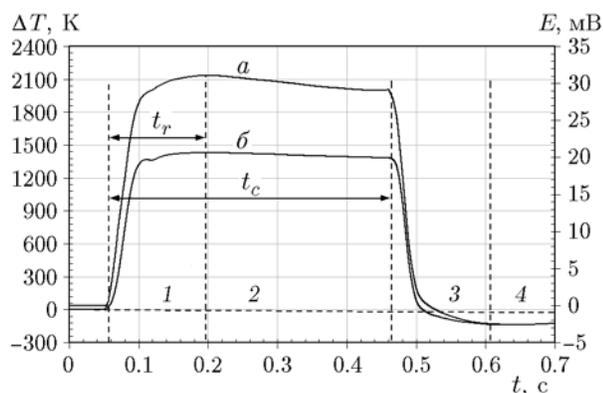


Рис. 5. Изменение во времени разности температур (*a*) и разности электрических потенциалов (*б*) между двумя точками на оси образца при $p = 64$ МПа:

стадии: 1 — изменения ΔT и E , регистрируемые в начале горения, 2 — распространение волны горения между термопарами, 3 — изменения ΔT и E , регистрируемые в конце горения, 4 — остывание образца

трических потенциалов E между точками 1 и 2, выбранными на оси образца, при $p = 64$ МПа. Хорошо видно, что полученные кривые качественно подобны. Выделим стадии горения с характерными изменениями ΔT и E .

На первой стадии увеличение E связано с ростом температуры в волне горения при ее приближении к термопаре 1 (начало горения). Время роста ΔT и E до максимальных значений соответствует времени превращения реагентов в конечный продукт в волне горения.

На второй стадии при распространении волны горения между термопарами максимальные значения ΔT и E практически не изменяются.

На третьей стадии уменьшение ΔT и E связано с приближением волны горения к термопаре 2 (конец горения). При горении в адиабатических условиях минимальные значения ΔT и E должны обращаться в нуль, так как в выбранных точках образца максимальные температуры горения должны быть равны. В реальных условиях ΔT и E уменьшаются до отрицательных значений. Это обусловлено тем, что теплопотери приводят к снижению температуры образца за фронтом горения, что является причиной инверсии положительного знака на отрицательный у величин ΔT и E .

На четвертой стадии — остывание конечного продукта — происходит увеличение ΔT и E от отрицательных значений до нуля. В зави-

симости от условий остывания возможно неоднократное изменение знака градиента температуры и полярности ЭДС.

2.3. Влияние давления на параметры волны горения

На основе полученных данных рассчитывали среднюю скорость (u) и ширину волны (L) горения соответственно по формулам

$$u = S/t_c, \quad (3)$$

$$L = u/t_r, \quad (4)$$

где S — расстояние между термопарами, t_c — время распространения волны горения между термопарами, t_r — время реакции, определяемое как время роста ΔT от минимального до максимального значения.

Зависимости средней скорости и ширины волны горения от давления представлены на рис. 6. Обе зависимости имеют хорошо выраженный максимум. С ростом давления до 16 МПа скорость горения увеличивается от 30 до 90 мм/с, а ширина волны горения — от 3.2 до 10 мм. Дальнейшее повышение давления до 96 МПа приводит к уменьшению скорости горения в 2.5, а ширины волны горения — в 3.3 раза. При $p = 1$ МПа скорость горения практически совпадает со скоростью в бомбе постоянного давления [10]. Отметим, что снижение скорости горения приводит к уменьшению ширины волны горения.

Известно [11], что скорость горения (u) гетерогенных систем связана с температуропроводностью образца (χ), мощностью химического тепловыделения (q) и размером частиц (d) соотношением

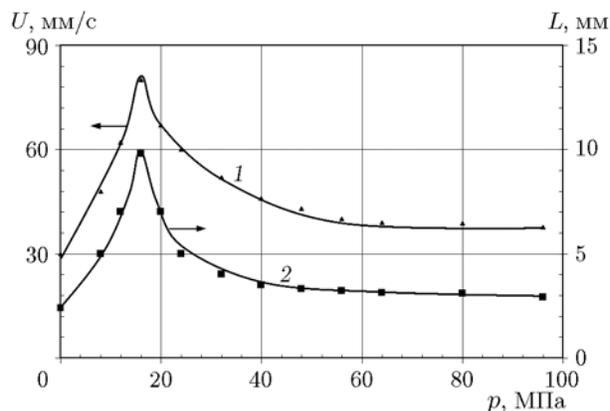


Рис. 6. Зависимости скорости горения (1) и ширины волны горения (2) от давления

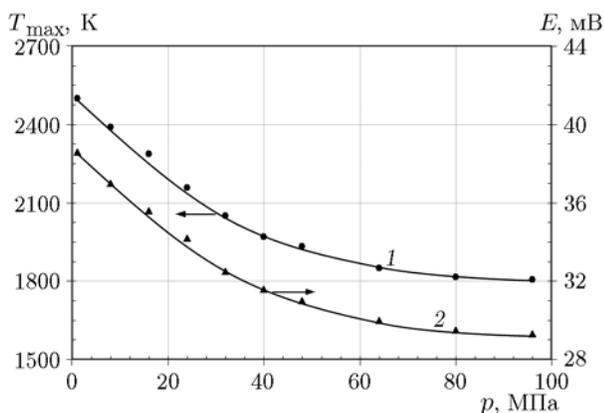


Рис. 7. Зависимости максимальной температуры T_{\max} (1) и термоЭДС (2) от давления

$$u \approx \frac{\sqrt{\chi q}}{d}. \quad (5)$$

Максимум на зависимости скорости горения от давления обусловлен влиянием двух факторов: выделение примесного газа в волне горения [10] и изменение теплопроводности исследуемого образца и дисперсной среды. С одной стороны, сжатие препятствует расширению образца под действием примесного газа. Чем выше давление, тем больше контактная поверхность между частицами реагентов и мощность тепловыделения в волне горения. С другой стороны, увеличение давления приводит к росту теплопроводности исследуемого образца и дисперсной среды. В результате возрастает интенсивность отвода тепла из образца в окружающую среду и уменьшается мощность тепловыделения в волне горения. Увеличение интенсивности отвода тепла в дисперсную среду приводит к уменьшению температуры и скорости горения, что подтверждается экспериментальными данными (рис. 7). Влияние первого фактора преобладает при низком, а второго — при высоком давлении. Давление, при котором достигается максимальная скорость горения, является границей, разделяющей влияние этих факторов.

На рис. 8 представлена зависимость ЭДС горения от максимальной температуры процесса. Видно, что в интервале $1800 \div 2500$ К ЭДС горения возрастает практически линейно. При горении смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ возникает электрический сигнал положительной полярности с амплитудой $29 \div 30$ мВ. Температурный коэффициент ЭДС горения составляет $\alpha = 14.3 \cdot 10^{-6}$ В/К, что соответствует темпе-

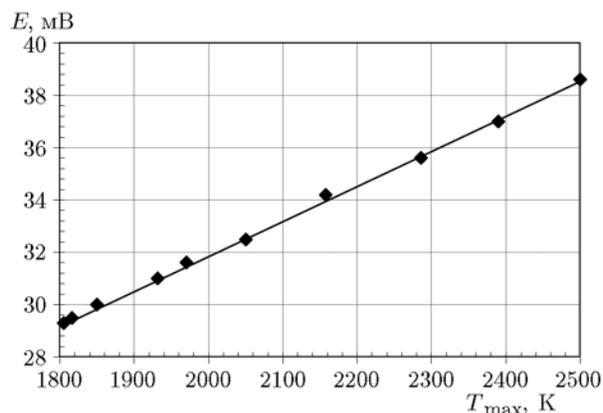


Рис. 8. Зависимость термоЭДС от температуры, полученная при горении смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$

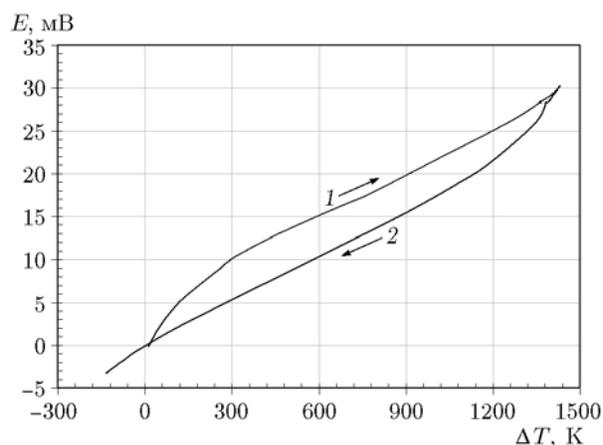


Рис. 9. Зависимости термоЭДС от градиента температуры, зарегистрированные в двух точках на оси образца, при $p = 64$ МПа:

1 — стрелка вправо обозначает увеличение, 2 — стрелка влево обозначает уменьшение градиента температуры между выбранными точками на оси образца

ратурным коэффициентам ЭДС, возникающей при нагреве металлических сплавов.

Полученная зависимость позволяет определять не только максимальную температуру горения в точках 1 и 2 на оси образца, в которых установлены спаи термопар, но и распределение максимальной температуры вдоль оси образца между выбранными точками.

2.4. Температурный гистерезис ЭДС горения

На рис. 9 представлены температурные зависимости ЭДС, зарегистрированные при распространении волны горения вблизи термопар. Полученная вольт-температурная характери-

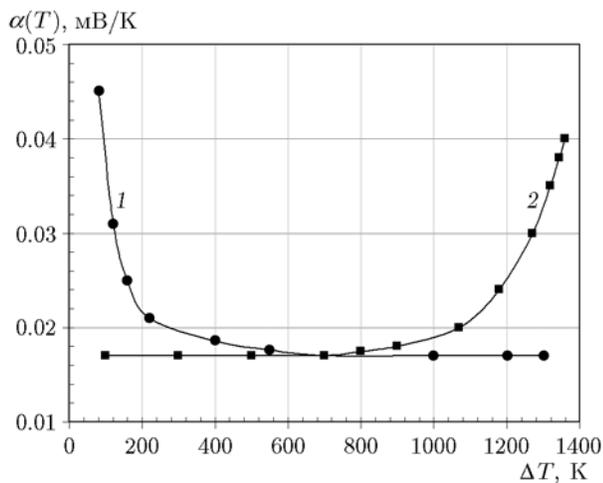


Рис. 10. Зависимости коэффициентов термоЭДС от температуры, зарегистрированные в двух точках на оси образца, при $p = 64$ МПа

стика имеет форму гистерезиса. Верхняя часть кривой получена при увеличении, а нижняя — при уменьшении градиента температуры между выбранными на оси образца точками.

Гистерезис обусловлен зависимостью коэффициентов термоЭДС от температуры: температурный коэффициент уменьшается с ростом температуры (рис. 10). В низкотемпературной области волны горения образуются электрические контакты между частицами титана, что приводит к увеличению объемной концентрации носителей электрических зарядов. Чем больше частиц титана соединено гальванической связью, тем больше объемная концентрация носителей зарядов в волне горения по сравнению с объемной концентрацией носителей зарядов в исходной смеси. На этой стадии ЭДС горения является функцией температуры и концентрации носителей электрических зарядов. В высокотемпературной области волн горения концентрация носителей электрических зарядов не растет. Поэтому увеличение ЭДС обусловлено увеличением градиента температуры.

Предложенный механизм подтверждается экспериментальными результатами, полученными при нагреве образца, спрессованного из порошка титана. Результаты эксперимента показали, что температурные коэффициенты ЭДС для титана и смеси $5\text{Ti} + 3\text{Si}$ практически совпадают. При нагреве образца из порошка титана химическая реакция отсутствует. Поэтому возникающий электрический

сигнал — термоЭДС — обусловлен изменением объемной концентрации носителей электрических зарядов в титановом проводнике в результате формирования градиента температуры (эффект Зеебека). Титан относится к проводникам с n -типом проводимости. Поэтому из горячей части образца носители зарядов (свободные электроны), имеющие более высокую кинетическую энергию, смещаются в холодную часть образца. Это приводит к образованию в горячей части образца положительного, а в холодной — отрицательного заряда. Таким образом, ЭДС положительной полярности возникает при нагреве проводника с n -проводимостью и, напротив, ЭДС отрицательной полярности возникает при нагреве проводника с p -проводимостью.

Спрессованный из стехиометрической смеси порошков титана и кремния исходный образец можно представить в виде двух взаимопроницающих сред, проводимость которых зависит от проводимости титана и кремния. Поскольку проводимость титана значительно выше, чем у кремния, температурная зависимость термоЭДС смеси титана и кремния совпадает с температурной зависимостью термоЭДС порошковой пресовки титана.

Таким образом, электрические сигналы, возникающие при горении смеси титана и кремния, представляют собой термоЭДС, обусловленную изменением объемной концентрации носителей зарядов в образце при формировании градиента температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одновременное измерение термоЭДС и градиента температуры является эффективным методом исследования закономерностей горения СВС-систем в условиях квазиизостатического сжатия, когда отсутствует возможность визуального наблюдения. Данный метод позволяет проводить интегральную диагностику горения, включая стадии зажигания, распространения волны горения и остывания. К достоинствам метода относится также возможность безынерционного измерения температуры, скорости, ширины волны горения и термоЭДС горения.

Впервые получена вольт-температурная характеристика горения гетерогенной смеси, имеющая форму гистерезиса. Данный экспериментальный факт указывает на формирование электрических контактов между частица-

ми смеси в низкотемпературной области волны горения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мержанов А. Г.** Твердопламенное горение. — Черноголовка: ИСМАН, 2000.
2. **Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсисян Г. А.** Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС // Докл. АН СССР. — 1980. — Т. 250, № 4. — С. 880–884.
3. **Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г., Селезнев В. Л.** Зоны горения самораспространяющейся волны синтеза // Физика горения и взрыва. — 1974. — Т. 10, № 3. — С. 445–446.
4. **Рогачев А. С., Мукасян А. С.** Горение для синтеза материалов. — М.: Физматлит, 2013.
5. **Мержанов А. Г.** Процессы горения и синтеза материалов. — Черноголовка: ИСМАН, 1998.
6. **Бажин П. М., Столин А. М., Щербаков В. А., Замяткина Е. В.** Композитная нанокерамика, полученная методом СВС-экструзии // Докл. АН. — 2010. — Т. 430, № 5. — С. 650–653.
7. **Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu.** SHS under pressure: I. Thermal electromotive force arising during combustion of Ti + C mixtures // Intern. J. of SHS. — 2011. — V. 20, N 1. — P. 33–35.
8. **Shcherbakov V. A., Barinov V. Yu.** SHS under pressure: II. Effect of applied pressure on burning velocity in Ti + C mixtures // Intern. J. of SHS. — 2011. — V. 20, N 1. — P. 36–39.
9. **Зиновьев В. Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах: справ. изд. — М.: Металлургия, 1989.
10. **Саркисян А. Р., Долуханян С. К., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Некоторые закономерности горения смесей переходных металлов с кремнием и синтез силицидов // Физика горения и взрыва. — 1978. — Т. 14, № 3. — С. 49–55.
11. **Мержанов А. Г., Хайкин Б. И.** Теория волн горения в гомогенных средах. — Черноголовка: ИСМАН, 1992. — С. 161.

*Поступила в редакцию 15/VI 2016 г.,
в окончательном варианте — 26/IX 2016 г.*