

8. Скобельцов В. П. О роли газодинамического фактора при горении системы Ti — С // Горение конденсированных систем: Материалы IX Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черноголовка, 1989.— С. 94—95.
9. Струнина А. Г., Демидова Л. К., Бутакова Э. А. и др. Горение модельных малогазовых систем // ФГВ.— 1991.— 27, № 4.— С. 30—34.
10. Шкадинский К. Г., Струнина А. Г., Фирсов А. Н. и др. Математическое моделирование малогазовых составов // Там же.— 1991.— 27, № 5.— С. 84—91.
11. Струнина А. Г., Демидова Л. К., Фирсов А. Н. и др. Устойчивость стационарного режима горения малогазовых составов при тепломассообмене через боковую поверхность цилиндрического образца // Там же.— 1992.— 28, № 5.
12. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская П. П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР.— 1973.— 208, № 4.— С. 892—894.
13. Филоненко А. К., Вершинников В. И. Закономерности спинового горения титана в азоте // ФГВ.— 1975.— 11, № 3.— С. 353—362.
14. Шкиро В. М., Нерсисян Г. А. О структуре колебаний при горении смесей титана с углеродом // Там же.— 1978.— 14, № 1.— С. 149—151.
15. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т. и др. Режимы неустойчивого горения безгазовых систем // Там же.— 1981.— 17, № 4.— С. 51—59.
16. Струнина А. Г., Дворянкин А. В. Влияние тепловых факторов на закономерности неустойчивого горения безгазовых систем // Докл. АН СССР.— 1981.— 260, № 5.— С. 1185—1188.
17. Дворянкин А. В., Струнина А. Г., Мержанов А. Г. Устойчивость горения термитных систем // ФГВ.— 1985.— 21, № 4.— С. 44—47.
18. Струнина А. Г., Бутакова Э. А., Демидова Л. К. и др. Горение безгазовых систем при криогенных температурах // Там же.— 1988.— 24, № 2.— С. 99—102.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 27/VII 1992

УДК 541.124

К. В. Попов, В. А. Князик, А. С. Штейнберг

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ Ti С В МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОГО ВЗРЫВА

Изучены закономерности взаимодействия в порошковой смеси титана с бором в интервале температур 1200—3500 К. Ввиду высоких скоростей химического превращения в указанной температурной области исследование взаимодействия Ti с В изотермическими методами практически невозможно. В связи с этим в работе был использован метод электротеплового взрыва. Эксперименты проводились на двух порошковых смесях с атомными соотношениями бор/титан, равными соответственно 2 и 1, а также на образцах, в которых в реакционную смесь добавлялся инертный разбавитель — порошок диборида титана. Приведены типичные термограммы и проанализированы зависимости интенсивности химического теплового выделения от температуры. Сделан вывод о том, что интенсивная реакция в смеси начинается задолго до плавления Ti. Обнаружен аномальный с точки зрения классического термического анализа результат — чем выше темп нагрева смеси, обусловленный мощностью электрического источника, тем ниже уровень интенсивности химического теплового выделения при заданной температуре. Указанный эффект, по мнению авторов, объясняется двухстадийностью взаимодействия.

Настоящая работа посвящена изучению макрокинетики высокотемпературного взаимодействия в порошковой смеси Ti + В. Характерной особенностью горения данной системы является тот факт, что достигаемая при этом температура $T_{\text{г}} = 3190$ К [1], равная температуре плавления диборида титана, выше температур плавления Ti (1938 К [2]) и бора (2300 К [2]) [3, 4]. Согласно существующим представлениям [5], титан, плавящийся раньше бора, растекается под действием капиллярных сил по порам между частицами бора. С появлением жидкой фазы интенсифицируется диффузия бора в титан [6]. Одновременно в объеме расплава возникают зародыши твердофазного продукта реакции. Волна горения в порошковой смеси Ti + В имеет широкую зону догорания, возникающую вследствие торможения реакции продуктами синтеза [5].

По зависимости скорости горения от температуры рассчитаны энер-

гии активации для систем $Ti + \alpha B$: для $\alpha = 2$ $E = 72$ [3] и 129 ккал/моль [7], при $\alpha = 1$ $E = 55$ [3] и 60 ккал/моль [5]. Расчеты эффективных кинетических параметров из данных по горению неизбежно опираются на определенные априорные модели процесса горения, поэтому не могут считаться вполне корректными.

В настоящей работе высокотемпературное взаимодействие в порошковой смеси $Ti + B$ исследовалось методом так называемого электротеплового взрыва (ЭТВ) [8], в основе которого лежит джоулевый нагрев электропроводной реакционной способной смеси вплоть до воспламенения и регистрации во времени температуры исследуемого образца. В процессе ЭТВ осуществляется режим равномерного по объему смеси протекания реакции, в результате чего появляется возможность количественного расчета кинетических параметров по экспериментальным термограммам.

В опытах использовалась автоматизированная установка [9], позволяющая проводить ЭТВ-эксперименты с регистрацией пространственно-временного распределения температуры на поверхности образца в интервале 1200—3500 К с шагом 0,7 мм и частотой сканирования 0,5 мс. В заданный момент времени электрический нагрев отключался, после чего температура росла исключительно за счет химического тепловыделения, т. е. происходил обычный тепловой взрыв.

Для приготовления реакционных смесей использовался титан марки ПТК и кристаллический бор. Дисперсность исходных порошков приведена в таблице. Исходные компоненты смешивались в этиловом спирте 3—4 ч в «пьяной бочке», затем смесь сушили под вакуумом при $t = 80^\circ C$ также 3—4 ч. Из полученной смеси прессовали цилиндрические образцы диаметром 5 и 6 мм и высотой 7—10 мм с относительной плотностью 0,6—0,7. Достаточно низкое электросопротивление образцов (порядка 0,5 Ом) позволяло проводить на них эксперименты по ЭТВ.

Приведенные на рис. 1 и 2 термограммы относятся к пяти точкам, расположенным на поверхности образца вдоль его оси с шагом 0,7 мм. Различие начальных температур в разных точках (см. рис. 1) связано с небольшим температурным градиентом вдоль образца, который часто

Дисперсность исходных порошков

Размер частиц, мкм	Ti, %	B, %
$d < 1,4$	0,3	0,3
$1,4 < d < 7,2$	4,7	3,8
$7,2 < d < 10,9$	4,1	5,2
$10,9 < d < 16,4$	6,7	9,9
$16,4 < d < 26,9$	15,3	17,2
$26,9 < d < 54,2$	30,6	45,5
$54,2 < d < 108,4$	31,6	18,1
$108,4 < d < 160,9$	6,7	0,0

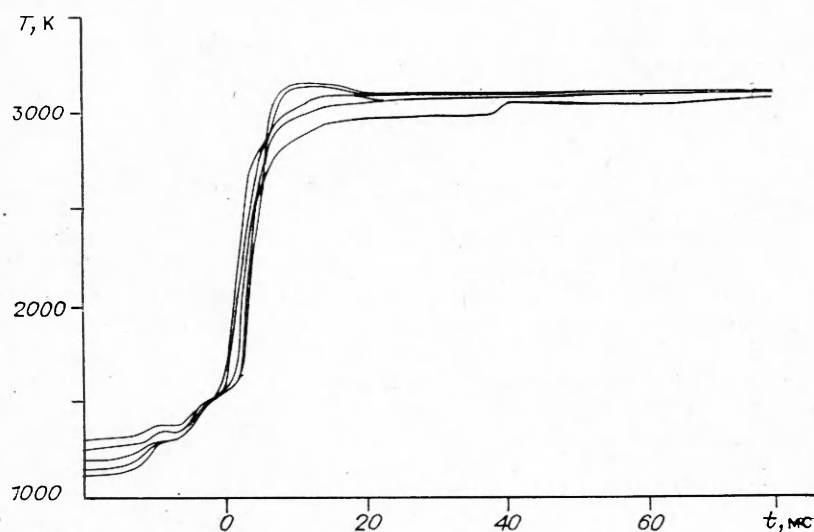


Рис. 1. Термограммы в различных точках образца для системы $Ti + 2B$; $T_0 = 1500$ К.

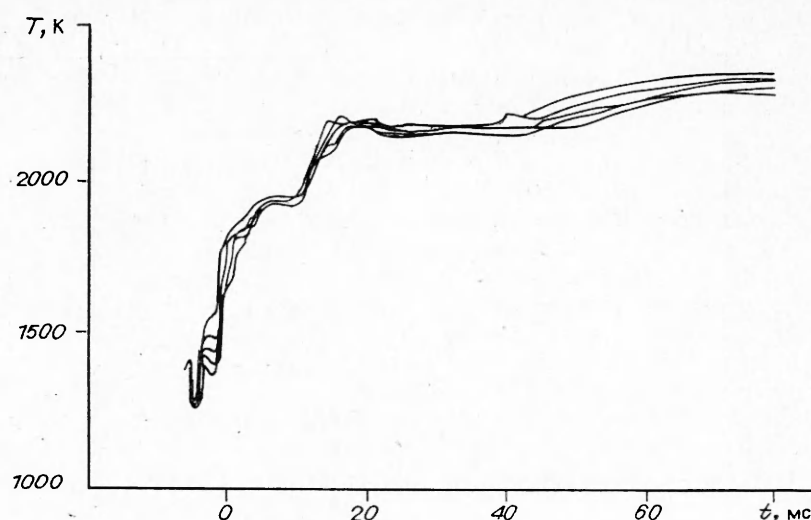


Рис. 2. Типичный вид термограммы для системы Ti + B; $T_0 = 1800$ К.

образуется при его нагреве электрическим током. Следует отметить, что подобная неоднородность нагрева не препятствует кинетической обработке данных эксперимента. Неоднородностью температуры при определении мощности химического тепловыделения из уравнения теплового баланса можно пренебречь, если выполняется условие: $dT/dt \gg (\lambda/c\rho)d^2T/dx^2$.

Горизонтальные площадки в низкотемпературной области термограмм (до отключения электрического нагрева) возникают вследствие нагрева образца переменным током. Поскольку частота сетевого напряжения равна 50 Гц, мощность электрического нагрева осциллирует с частотой 100 Гц, и каждый раз, когда ее значение приближается к нулю, на термограмме наблюдается горизонтальная площадка.

На рис. 1 видно, что минимальная температура отключения T_0 электрического нагрева, при которой еще происходил тепловой взрыв, $T_0 = 1500$ К, что существенно меньше температур плавления В и Ti. Этот результат показывает, что интенсивное химическое тепловыделение происходит при твердофазном взаимодействии титана с бором задолго до появления в системе жидкой фазы.

Мощность химического тепловыделения после отключения электрического нагрева определялась по текущему наклону термограммы ЭТВ из уравнения теплового баланса [10]:

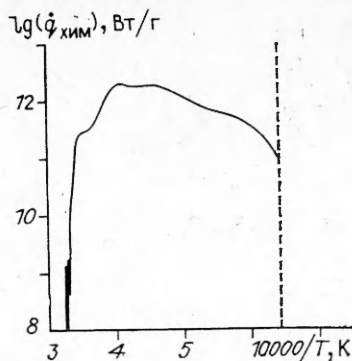
$$\dot{q}_{\text{хим}} = c\rho \frac{dT}{dt},$$

где c — теплоемкость системы; ρ — плотность; T — температура; t — время.

Для обработки использовались данные тех опытов, в которых термограммы, относящиеся к разным точкам, достаточно близки. Полученная температурная зависимость интенсивности химического тепловыделения в системе Ti + 2B представлена на рис. 3 в аррениусовской анаморфозе. При $T = 1700 \div 2200$ К $E \sim 30$ ккал/моль.

В первом приближении на кривой зависимости мощности тепловыделения от температуры можно выделить три участка. Первый соответствует активированному процессу с $E \sim 30$ ккал/моль, на втором рост тепловыделения замедляется, что следует связывать с эффектом автоторможения, характерным для процессов реакционной диффузии (собственно выгорание здесь еще относительно невелико — десятки процентов). Третий участок — крутой спад, по-видимому, связан с чисто физическим явлением — поглощением части тепла на фазовый переход — плавление конечного продукта (диборида титана).

Рис. 3. Типичная температурная зависимость мощности химического тепловыделения при взаимодействии в системе Ti + 2B.



Особый интерес представляет второй участок, точнее отсутствие на отрезке прямой в интервале 1700—2200 К каких-либо особенностей в окрестности $T_{пл}Ti$. Напомним, что в системе Ti + C на аррениусовской зависимости мощности тепловыделения в точке плавления титана регистрировался резкий скачок (в системе титан + графит) или перелом (в подвергнутой предварительной термообработке системе титан + сажа) [10]. В обоих случаях указанный эффект связывался с плавлением титана, его капиллярным растеканием по частицам углерода и изменением механизма взаимодействия при появлении в системе жидкой фазы. Отсутствие подобных особенностей на первом участке кривой рис. 3 свидетельствует о том, что к моменту достижения температуры плавления Ti частицы последнего оказываются покрытыми слоем продукта твердофазного взаимодействия, достаточно плотным, чтобы предотвратить капиллярное растекание. Таким образом, в системе Ti + B при образовании жидкой фазы смены механизма взаимодействия, по-видимому, не происходит. Лимитирующей стадией процесса и до и после плавления Ti является твердофазная диффузия реагентов через пленку продукта.

Отдельная серия ЭТВ-экспериментов проводилась при различных значениях электрической мощности нагрева образца из смеси Ti + 2B. Установлено, что при неизменной величине $T_0 = 1500$ К максимальная интенсивность химического тепловыделения на стадии взрыва уменьшается с ростом электрической мощности (рис. 4): чем медленнее образец греется электрическим током до $T = T_0$ и чем дольше он оказывается выдержан при высокой температуре до взрыва, тем выше максимальная скорость реакции, реализуемая в ЭТВ.

Как известно, в опытах по кинетическому термическому анализу гомогенных [11] и гетерогенных [12] систем с брутто-одностадийным взаимодействием наблюдается иная зависимость: чем выше темп нагрева, тем больше пик ДТА или, что то же самое, максимальная мощность химического тепловыделения.

В подкритических условиях в спрессованной смеси порошков титана и бора развивается слабоактивированный процесс, способствующий более интенсивному взаимодействию компонентов в дальнейшем. В рамках настоящей работы нельзя однозначно определить, что представляет собой этот процесс. Очевидно, однако, что десорбция с поверхности твердых частиц посторонних примесей и диссоциация соответствующих оксидных пленок, наконец, даже незначительное спекание частиц компонентов, существенно увеличивающее эффективную поверхность их контакта, — все эти факторы могут привести к наблюдаемой зависимости.

Аналогичный эффект наблюдался и при исследовании взаимодействия тантала с углеродом методом ЭТВ [10], когда предварительная термообработка образцов при высокой температуре в подкритических условиях приводила к существенному увеличению максимальной интенсивности химического тепловыделения на стадии взрыва.

Опыты на образцах реакционной смеси Ti + 2B, частично забалластированной инертным продуктом реакции (диборидом титана), проведены

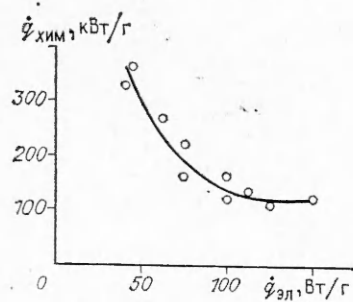


Рис. 4. Зависимость максимальной интенсивности тепловыделения в системе Ti + 2B от электрической мощности, обеспечивающей нагрев образца.

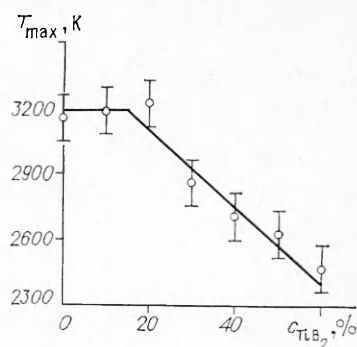


Рис. 5. Зависимость максимальной температуры при ЭТВ в системе Ti + 2B от степени разбавления реакционной смеси инертным продуктом (TiB₂).

при постоянной $T_0 = 2000$ К. На рис. 5 представлены данные по зависимости максимальной температуры взрыва от доли инертной добавки в смеси c . При небольшом разбавлении реакционной смеси инертном (до 20 % по массе) максимальная температура процесса остается примерно постоянной и в пределах погрешности измерения равной температуре плавления TiB₂. Дальнейшее увеличение содержания инертного наполнителя закономерно приводит к уменьшению T_{max} .

Термограммы, соответствующие ЭТВ в системе Ti + B (см. рис. 2), качественно отличаются от термограмм ЭТВ-синтеза диборида титана. При $T_0 = 1800$ К $T_{max} = 2400$ К. На кривых четко фиксируются два изотермических участка 1950 и 2200 К. Поскольку температура первого участка близка к температуре плавления титана (1938 К), естественно предположить, что стабилизация температуры здесь обусловлена плавлением Ti. Вторая изотермическая площадка возможно связана с плавлением бора (2300 К), хотя разница в соответствующих температурах все же заметна. Наконец, максимальная температура, достигаемая при ЭТВ в системе Ti + B, определяется плавлением основного конечного продукта — моноборида титана (2500 К).

По данным рентгенофазового анализа, конечный продукт, полученный в ЭТВ на системе Ti + 2B, содержит в основном одну фазу TiB₂. Содержание других соединений — менее 5 %. В продуктах ЭТВ в системе Ti + B наблюдаются три пика: TiB, TiB₂ и Ti₃B₄, причем основная доля приходится на TiB.

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков И. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ реакций самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.
- Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова. Физико-химические свойства элементов.— Киев: Наук. думка, 1965.
- Азатян Т. С., Мальцев В. М., Селезнев В. А. и др. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором // ФГВ.— 1980.— 16, № 2.— С. 37.
- Некрасов Е. А., Смоляков В. К. О зависимости скорости горения систем переходный металл — бор от соотношения компонентов // Там же.— 1985.— 21, № 1.— С. 105.
- Зенин А. А., Нерсисян Г. А., Мержанов А. Г. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Там же.— 1981.— 17, № 1.— С. 79.
- Максимов Ю. М., Лепаква О. К., Расколенко Л. Г. Исследование механизма горения системы титан — бор с использованием закалки фронта реакции // Там же.— 1988.— 24, № 1.— С. 48.
- Holt J. V., Kingman D. D., Bianchini G. M. Kinetics of the combustion synthesis of TiB₂ // Materials Sci. Engng.— 1985.— 71.— P. 321—327.

8. Князик В. А., Мержанов А. Г., Соломонов В. Б. и др. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва // ФГВ.— 1985.— 21, № 3.— С. 69—73.
9. Князик В. А., Денисенко А. Е., Черноморская Е. А. и др. Автоматизированная установка для исследования кинетики быстропотекающих СВС-реакций методом электротеплового взрыва // ПТЭ.— 1991.— № 4.
10. Knyazik V. A., Shteinberg A. S. Electrothermal Explosion in Heterogeneous Systems: Proc. Joint Meeting Soviet — Italian Sect. Combust. Inst.— Pisa, 1990.
11. Шестаков Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ/Пер. с англ. И. В. Архангельского и др.— М.: Мир, 1987.
12. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Закономерности тепловыделения и тепловой взрыв в смесях порошков никеля и алюминия // ФГВ.— 1988.— 24, № 3.— С. 67—74.

п. Черноголозка

*Поступила в редакцию 14/V 1992,
после доработки — 4/VIII 1992*

УДК 536.46 : 536.245.022

А. М. Гришин, А. Д. Парашин, А. С. Якимов

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ УГЛЕПЛАСТИКА ПРИ МНОГОКРАТНОМ ИМПУЛЬСНОМ НАГРУЖЕНИИ

В рамках тепловой модели разрушения реагирующей среды дается численный анализ процесса нестационарного тепло- и массопереноса в композиционном материале при радиационно-конвективном нагреве. Получены различные режимы термохимического разрушения и горения углепластика при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности. Найдено, что в экранировке лазерного излучения продуктами разрушения материала определяющую роль играют газообразные продукты пиролиза, частицы конденсированной фазы и пары углеродного тела.

В последнее десятилетие в исследованиях по лазерному воздействию при умеренных плотностях потока основное внимание уделяется вопросам взаимодействия лазерного излучения с образующимися продуктами разрушения. Анализ работ [1—5] показывает, что воздействие лазерного излучения на композиционные материалы (КМ) сопровождается как испарением, так и выбросом фрагментов вещества в твердой фазе (диспергированием материала). В [1] указано, что пренебрежение взаимодействием продуктов выброса с потоком энергии может привести к ошибкам в определении параметров разрушения вещества, поскольку экранировка может существенно изменять пространственно-временные характеристики потока. При воздействии излучения умеренной интенсивности (10^8 — 10^{11} Вт/м²) на мишенях из эбонита, стеклотекстолита и графита в [4, 5] обнаружена существенная роль экранирующего действия лазерного эрозионного плазменного факела (ЛЭПФ). Показано, что в экранирующем действии ЛЭПФ, заключающемся в поглощении и рассеянии лазерного излучения, определяющую роль играют частицы конденсированной фазы (к-фазы). В [4] установлено, что потери на отражение и рассеяние ЛЭПФ достигают максимального значения при плотностях потока $\sim 10^{10}$ Вт/м² и в случае эбонита составляют 50 %.

Вопрос о математическом моделировании тепло- и массопереноса и горения КМ в высокоэнтальпийных потоках обсуждался в [6—10]. В данной статье дается численный анализ процесса термохимического разрушения углепластика при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности $q_0 \approx (5 \cdot 10^8 \div 4 \cdot 10^9)$ Вт/м². В этой связи необходимо отметить аналитические и численные результаты этого явления, полученные в работах [11, 12]. Однако теоретических исследований радиационно-конвективного нагрева КМ в доступной литературе не обнаружено.