

УДК 536.46

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТЕПЛООВОГО ВЗРЫВА С УЧЕТОМ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕПЛОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БЕЗГАЗОВОЙ СИСТЕМЫ

И. С. Гордополова, В. А. Щербаков

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

Представлены результаты математического моделирования электротеплового взрыва (ЭТВ) безгазовой системы, помещенной в кольцевой слой проводящего продукта. Рассмотрено влияние изменения теплоэлектрических характеристик образца на осуществление ЭТВ, тепловые режимы и термограммы ЭТВ. На основе полученных результатов дано объяснение установленному ранее экспериментальному результату об аномальном влиянии мощности электрического нагрева на параметры ЭТВ смеси порошков титана и сажи.

Ключевые слова: электротепловой взрыв, моделирование, температурные и концентрационные поля, теплоэлектрические характеристики.

DOI 10.15372/FGV20210505

ВВЕДЕНИЕ

Электротепловой взрыв (ЭТВ) гетерогенных конденсированных систем под давлением — эффективный способ получения керамических [1, 2] и металлокерамических композитов [3, 4], в котором в одну технологическую стадию осуществляется экзотермический синтез и консолидация горячего продукта. Шихтовая заготовка, спрессованная из реакционной смеси порошков, помещается в пресс-форму и быстро нагревается до осуществления теплового взрыва. В ходе реакции происходит полное превращение исходных реагентов в тугоплавкие соединения. Давление и продолжительность нагрева после реакции определяются из условия получения композитов с минимальной остаточной пористостью. Одностадийным способом, сочетающим синтез и консолидацию, получены различные керамические композиты: TiNi—TiC [5], TiB₂—TiC, TiB₂—TiN, TiB₂—AlN, TiB₂—Ti₅Si₃, Ti₅Si₃—TiC [6], MgB₂ [7], включая композиты на основе МАХ-фаз Ti₃SiC₂ [8] и нанокристаллические соединения MoSi₂ [9] и TaC [10].

Влияние электрических полей на режимы экзотермического синтеза изучали экспериментально и теоретически [11, 12]. Было показано, что джоулев нагрев позволяет преодолеть термодинамические и кинетические ограничения, затрудняющие синтез целевого продук-

та заданного химического и фазового состава, и синтезировать керамические, металлические и композиционные материалы, используя не только сильно-, но и слабоэкзотермические химические системы. Из-за кинетических ограничений в системе Mo + 2Si без дополнительного влияния электрического поля экзотермическая реакция не инициируется. В отсутствие электрического поля волна распространялась в нестационарном (пульсирующем) режиме. Под действием электрического поля волна горения распространяется в установившемся стационарном режиме, а конечный продукт содержит MoSi₂ плотностью до 95 % теоретического значения [13]. Использование электрического поля позволило расширить пределы реализации самоподдерживающегося режима синтеза композитов на основе систем AlN—SiC [14] и B₄C—TiB₂ [15].

Другим важным направлением является использование метода ЭТВ для исследования механизма и кинетики быстропротекающего высокотемпературного взаимодействия в конденсированных системах. Кинетические параметры экзотермического взаимодействия в системах Ti—C, Ti—B, Ta—C, Ni—Al определяли из термограмм ЭТВ, зарегистрированных оптическим пирометром [16–20]. Результаты экспериментов показали, что стабильно воспламеняются образцы, спрессованные из смеси порошков никеля и алюминия, которые об-

ладают высокой механической прочностью. В остальных случаях для повышения прочности и электрической проводимости образцы предварительно спекали. Однако взаимодействие реагентов при спекании приводило к потере кинетической информации на начальной стадии взаимодействия. Указанный недостаток отсутствует при осуществлении ЭТВ под давлением [21–23].

Для определения эффективной энергии активации взаимодействия в смеси $2\text{Mg} + \text{Si}$ с низкой электропроводностью исходный образец сжимали жаропрочными пуансонами, которые предварительно нагревали до фиксированной температуры [24]. Температуру воспламенения и теплового взрыва измеряли с помощью термопар. Показано, что полученные значения энергии активации согласуются с литературными данными измерений методом Киссинджера.

Важной задачей является определение оптимальных тепловых режимов, обеспечивающих получение композитов заданного фазового состава и микроструктуры с минимальной остаточной пористостью. Моделирование процессов, выполненное в [25, 26], показало, что влияние электрического поля связано с джоулевым нагревом, распределение которого зависит от электропроводности и теплопроводности системы. Важно отметить, что электрическое поле можно рассматривать в качестве технологического параметра, влияющего на фазовый состав и однородность конечных продуктов, образующихся в ходе экзотермической реакции.

Глубина превращения исходных реагентов в целевой продукт, формирование микроструктуры композитов и степень консолидации зависят от теплового режима ЭТВ. Для определения оптимальных условий необходимы данные о формировании в ходе ЭТВ пространственно-временных полей температуры и глубины превращения. Впервые такая задача была рассмотрена в [27].

Целью настоящей работы является теоретическое исследование тепловых режимов экзотермического взаимодействия, протекающих при джоулевым нагреве безгазовой системы, помещенной в кольцевой слой проводящего продукта с учетом изменения в ходе реакции теплоэлектрических характеристик образца. Задачи численного эксперимента включают в себя исследование влияния мощности электрического нагрева и теплоэлектрических характе-

ристик образца на критические условия, режимы экзотермического взаимодействия и параметры ЭТВ.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Математическая модель ЭТВ в безгазовой системе сформулирована при следующих исходных предпосылках и условиях. ЭТВ рассматривали в цилиндрическом образце неограниченной длины, радиуса r_1 . Образец расположен внутри проводящего кольцевого слоя (электрической печки) из конечного продукта с внешним радиусом r_2 . С внешней стороны слой конечного продукта граничит с металлическим корпусом реактора радиуса r_3 . Реакционный образец, кольцевая печка и корпус реактора находятся в идеальном тепловом контакте. Джоулев нагрев образца осуществляется на участке длиной l ($l \gg r_1$), к которому приложено электрическое напряжение. В ходе ЭТВ между частями сборки происходит теплообмен, влияющий на формирование температурных и концентрационных полей в образце. Выделившееся в ходе ЭТВ тепло отводится в окружающую среду по закону Ньютона. При малых временах воспламенения, представляющих наибольший интерес, тепло в осевом направлении распространяется на небольшую глубину. Поэтому задачу воспламенения цилиндрического образца неограниченной длины будем решать в одномерной постановке. Аналогичная модель ЭТВ, но без учета изменения теплоэлектрических параметров рассмотрена в [27–29].

ЭТВ безгазовой системы описывали, используя уравнения химической кинетики реакции первого порядка и сохранения энергии для реакционного образца ($i = 1$), кольцевого электрического нагревателя из конечного продукта ($i = 2$) и металлического корпуса реактора ($i = 3$). Для описания взаимодействия в безгазовых системах с малым масштабом гетерогенности используется кинетическое уравнение первого порядка [30, 31]. Такие системы получают при механически активированном смешивании порошков и используют для получения керамических композитов с однородной и мелкозернистой микроструктурой методом ЭТВ под давлением [32].

Объемные мощности джоулевого тепла в образце (q_1) и кольцевом нагревателе (q_2) пропорциональны электрическому напряжению U ,

приложенному на участке длиной l , и обратно пропорциональны удельному электрическому сопротивлению реакционного образца φ_1 и кольцевого нагревателя φ_2 :

$$q_1 = \frac{U^2}{\varphi_1 l^2}, \quad q_2 = \frac{U^2}{\varphi_2 l^2}. \quad (1)$$

В настоящей работе учитывали изменение в ходе реакции не только химического состава образца, но и его теплоэлектрических параметров.

С целью упрощения модели в расчетах использовали линейные зависимости электросопротивления φ_1 , теплопроводности λ_1 и температуропроводности a_1 образца от глубины превращения η :

$$\varphi_1(\eta) = \varphi_{10}(1 - \eta) + \varphi_{11}\eta, \quad (2)$$

$$\lambda_1(\eta) = \lambda_{10}(1 - \eta) + \lambda_{11}\eta, \quad (3)$$

$$a_1(\eta) = a_{10}(1 - \eta) + a_{11}\eta, \quad (4)$$

где φ_{10} , φ_{11} — удельные электрические сопротивления, λ_{10} , λ_{11} — теплопроводности, a_{10} , a_{11} — температуропроводности исходного реакционного образца и конечного продукта.

В проводниках перенос тепла и электрического заряда происходит по единому механизму, связанному с движением свободных электронов. Поэтому тепловые и электрические процессы имеют одинаковые закономерности и описываются подобными физическими законами:

$$dq = -\lambda \frac{\partial T}{\partial n_T} dF_T, \quad (5)$$

$$dI = -\frac{1}{R} \frac{\partial U}{\partial n_{el}} dF_{el}, \quad (6)$$

где dq и dI — потоки тепла и электричества, прошедшие в единицу времени через элементарные площадки dF_T и dF_{el} в направлении нормалей n_T и n_{el} ; T — температура; R — электрическое сопротивление.

В соответствии с уравнениями (5), (6) мощности джоулева нагрева, удельные электрические сопротивления, тепло- и температуропроводности исходного образца и конечного продукта связаны соотношением

$$\frac{q_{11}}{q_{10}} = \frac{\varphi_{10}}{\varphi_{11}} = \frac{\lambda_{11}}{\lambda_{10}} = \frac{a_{11}}{a_{10}} = \Phi. \quad (7)$$

С учетом (2), (3), (7) зависимость мощности джоулева нагрева образца от глубины превращения представим в виде

$$q_1(\eta) = q_{10}/(1 - \eta + \eta/\Phi). \quad (8)$$

ЭТВ безгазовой системы с учетом изменения в ходе реакции теплоэлектрических характеристик образца будем описывать следующей системой уравнений:

$$c_1 \rho_1 \frac{\partial T_1}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[\lambda_1(\eta) \left(r \frac{\partial T_1}{\partial r} \right) \right] +$$

$$+ Q k_0 (1 - \eta) \exp \left(-\frac{E}{RT_1} \right) + q_1(\eta), \quad 0 \leq r \leq r_1, \quad (9)$$

$$c_2 \rho_2 \frac{\partial T_2}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_2 r \frac{\partial T_2}{\partial r} \right) + q_2,$$

$$r_1 \leq r \leq r_2, \quad (10)$$

$$c_3 \rho_3 \frac{\partial T_3}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_3 r \frac{\partial T_3}{\partial r} \right), \quad r_2 \leq r \leq r_3, \quad (11)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 (1 - \eta) \exp \left(-\frac{E}{RT_1} \right), \quad (12)$$

$$\lambda_1(\eta) = \lambda_{10}(1 - \eta) + \lambda_{11}\eta,$$

$$q_1(\eta) = q_{10}/(1 - \eta + \eta/\Phi),$$

где T_i , c_i , ρ_i , λ_i ($i = 1, 2, 3$) — температура, удельная теплоемкость, плотность, теплопроводность (индексы $i = 1$ — образец, $i = 2$ — кольцевая печь, $i = 3$ — корпус реактора, $i = 10$ — исходный состав образца, $i = 11$ — конечный продукт); r — радиальная координата; t — время; Q — тепловой эффект реакции; k_0 — предэкспоненциальный множитель; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

Систему уравнений (9)–(12) будем решать при следующих условиях: начальные:

$$t = 0: \quad \eta = 0, \quad T = T_0, \quad \lambda_1 = \lambda_{10}; \quad q_1 = q_{10}; \quad (13)$$

граничные:

$$r = 0: \quad \frac{\partial T_1}{\partial r} = 0, \quad (14)$$

$$r = r_1: \quad T_1 = T_2, \quad \lambda_1(\eta) \frac{\partial T_1}{\partial r} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r}, \quad (15)$$

$$r = r_2: \quad T_2 = T_3, \quad \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial r} = \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r}, \quad (16)$$

$$r = r_3: \quad \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial r} = -\alpha(T_3 - T_0), \quad (17)$$

где α — коэффициент теплоотдачи в окружающую среду, T_0 — начальная температура.

Представим систему уравнений (9)–(12), начальные (13) и граничные условия (14)–(17), нормированные по параметрам исходного образца в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} &= \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\psi_1(\eta) \left(\xi \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} \right) \right] + \\ &+ \delta^* (1 - \eta) \exp \frac{\theta_1}{1 + \beta \theta_1} + Q_1(\eta), \quad 0 \leq \xi \leq 1, \quad (18) \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\psi_2 \xi \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} \right) + Q_2, \quad 1 \leq \xi \leq d_2, \quad (19)$$

$$\frac{\partial \theta_3}{\partial \tau} = \frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\psi_3 \xi \frac{\partial \theta_3}{\partial \xi} \right), \quad d_2 \leq \xi \leq d_3, \quad (20)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \delta^* \gamma (1 - \eta) \exp \frac{\theta_1}{1 - \beta \theta_1}, \quad (21)$$

$$\Psi_1(\eta) = a_1/a_{10} = [(1 - \eta) + \Phi \eta],$$

$$Q_1(\eta) = Q_{10}/[(1 - \eta) + \eta/\Phi];$$

начальные условия:

$$\tau = 0:$$

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = \theta_0, \quad \eta = 0, \quad \psi_1 = 1; \quad 0 \leq \xi \leq 1; \quad (22)$$

граничные условия:

$$\xi = 0: \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = 0,$$

$$\xi = 1: \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = \omega_{21}(\eta) \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi}, \quad \theta_1 = \theta_2, \quad (23)$$

$$\xi = d_2: \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} = \omega_{32} \frac{\partial \theta_3}{\partial \xi}, \quad \theta_2 = \theta_3,$$

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

Здесь

$$\theta_i = \frac{E(T_i - T_*)}{RT_*^2}, \quad a_i = \frac{\lambda_i}{c_i \rho_i} \quad (i = 1, 2, 3, 10, 11),$$

$$\xi = \frac{r}{r_1}, \quad \tau = \frac{a_{10}}{r_1^2} t, \quad \beta = \frac{RT_*}{E}, \quad \text{Bi} = \frac{\alpha r_3}{\lambda_3},$$

$$\gamma = \frac{c_1 \rho_1 RT_*^2}{QE}, \quad \delta^* = \frac{r_1^2 Q k_0 E}{\lambda_{10} RT_*^2} \exp \left(-\frac{E}{RT_*} \right),$$

$$\theta_0 = \frac{E}{RT_*^2} (T_0 - T_*), \quad Q_{10} = \frac{U^2 r_1^2 E}{\varphi_{10} l^2 \lambda_{10} RT_*^2},$$

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

$$\omega_{21}(\eta) = \frac{\lambda_2}{\lambda_1(\eta)}, \quad \omega_{32} = \frac{\lambda_3}{\lambda_2},$$

$$\psi_2 = \frac{a_2}{a_{10}}, \quad \psi_3 = \frac{a_3}{a_{10}}, \quad \Phi = \frac{\varphi_{10}}{\varphi_{11}} = \frac{a_{11}}{a_{10}}.$$

Безразмерные параметры β , γ и δ^* , как и в классической теории теплового взрыва, определяются теплофизическими и кинетическими характеристиками реакционного образца. Параметр Франк-Каменецкого δ^* — мощность химического источника тепла при температуре T^* ($\theta_1 = 0$) [33]. В качестве масштабной температуры принята критическая температура теплового взрыва при граничных условиях первого рода с заданной постоянной температурой T^* в объеме и на поверхности образца. Параметр δ^* для реакции первого порядка рассчитывали по формуле [34, 35]

$$\delta^* = 2(1 + \beta)(1 + 2.4\gamma^{2/3}). \quad (24)$$

Специфика данной задачи отражена в зависимости объемной мощности выделения джоулева тепла Q_1 от глубины превращения и теплоэлектрических характеристик образца, изменяющихся в ходе ЭТВ.

Для решения разностных уравнений использовали метод прогонки. Разделяющие слои границы аппроксимировали кусочно-постоянной функцией. В процессе численного моделирования соблюдались законы сохранения энергии. При применении четырехточечной неявной численной схемы в узлах сетки на границе контакта двух сред теплофизические параметры осреднялись по принципу, изложенному в [36], чтобы сохранить второй порядок

погрешности аппроксимации в классе разрывных коэффициентов в уравнениях параболического типа. Неявная четырехточечная аппроксимация вторых производных позволяла регулировать шаг по времени с учетом точности расчета и обеспечения устойчивости разностной схемы.

Проведенное ранее экспериментальное исследование закономерностей ЭТВ смеси порошков титана и сажи показало, что электрическое сопротивление образца уменьшается на порядок [37]. С учетом экспериментальных данных в расчетах изменение электрического сопротивления исходного образца и конечного продукта варьировали в интервале $0.1 < \Phi < 10$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЧИСЛЕННОГО СЧЕТА

2.1. Влияние изменения теплоэлектрических характеристик образца на осуществление ЭТВ

Рассмотрим влияние изменения теплоэлектрических характеристик образца на режимы взаимодействия в безгазовой системе вблизи критических условий. Для этого сопоставим зависимости температуры и глубины превращения от времени, рассчитанные при постоянных теплоэлектрических характеристиках образца и в условиях, когда они уменьшаются ($\Phi = 0.1$) или увеличиваются ($\Phi = 10$) в ходе химической реакции.

На рис. 1 представлены зависимости безразмерной температуры и глубины превраще-

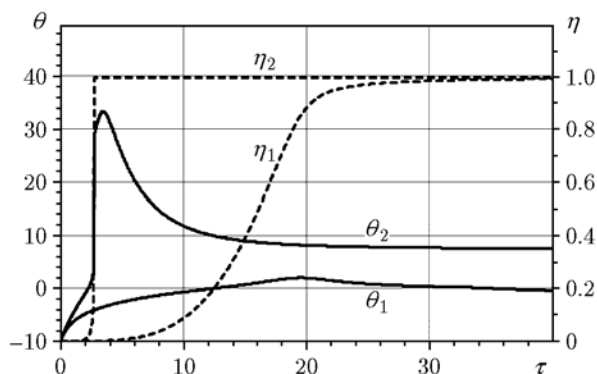


Рис. 1. Зависимости безразмерной температуры (сплошные кривые) и глубины превращения (штриховые линии) на оси образца от времени, рассчитанные при $Q_{10} = 7$ и $\Phi = 0.1$:

кривые η_1, θ_1 — без учета, кривые η_2, θ_2 — с учетом изменения теплоэлектрических характеристик образца; $Bi = 0.05, \beta = 0.03; \gamma = 0.03; \delta^* = 2.54$

ния на оси образца от времени, рассчитанные при $\Phi = 0.1$. Мощность джоулева нагрева ($Q_{10} = 7$) исходного образца выбрана таким образом, чтобы при отсутствии изменения теплоэлектрических характеристик образца ($Q_1 = Q_{10}, \varphi_1 = \varphi_{10}, \lambda_1 = \lambda_{10}, a_1 = a_{10}$) реакция проходила в подкритическом режиме. В этом случае реакция протекает медленно, а выделившееся тепло успевает отводиться из образца. Продукт образуется в изотермических условиях с плавным увеличением глубины превращения (кривые θ_1, η_1 на рис. 1). Расчеты показали, что при учете уменьшения в ходе реакции теплоэлектрических характеристик образца взаимодействие протекает в режиме теплового взрыва (кривые θ_2, η_2 на рис. 1).

Другая физическая картина наблюдается при $\Phi = 10$. На рис. 2 представлены зависимости температуры ЭТВ и глубины превращения от времени, рассчитанные при $Q_{10} = 0.7$. В отличие от рассмотренного выше случая, мощность джоулева нагрева выбрана таким образом, чтобы при отсутствии изменения теплоэлектрических характеристик образца реакция протекала в режиме теплового взрыва (кривые θ_1, η_1 на рис. 2). При учете увеличения в ходе реакции теплоэлектрических характеристик образца взаимодействие происходит в спокойном подкритическом режиме (кривые θ_2, η_2 на рис. 2). Полученные результаты указывают на то, что необходимо учитывать измене-

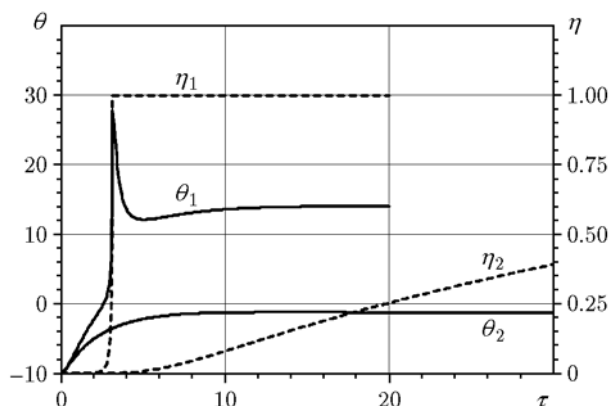


Рис. 2. Зависимости безразмерной температуры (сплошные кривые) и глубины превращения (штриховые линии) на оси образца от времени, рассчитанные при $Q_{10} = 0.7$ и $\Phi = 10$:

кривые η_1, θ_1 — без учета, кривые η_2, θ_2 — с учетом изменения теплоэлектрических характеристик образца; $Bi = 0.05, \beta = 0.03; \gamma = 0.03; \delta^* = 2.54$

ние теплоэлектрических характеристик образца для корректного описания режимов ЭТВ.

2.2. Влияние изменения теплоэлектрических характеристик образца на режимы экзотермического взаимодействия

Результаты численных расчетов показали, что в зависимости от подаваемой электрической мощности (Q_{10}) и изменения теплоэлектрических характеристик образца (Φ) реализуются следующие режимы экзотермического взаимодействия.

Режим воспламенения. На рис. 3 представлены зависимости безразмерной температуры ЭТВ и глубины превращения в образце от радиуса, рассчитанные при $\Phi = 1$ (когда теплоэлектрические характеристики исходного образца и продукта совпадают) и $Q_{10} = 15$. Вид-

но, что в этом случае воспламенение происходит на оси образца. При распространении сформировавшейся зоны реакции от оси к поверхности образца максимальная температура нагрева в зоне реакции увеличивается незначительно (рис. 3, *а*).

Рассчитанные для различных моментов времени кривые глубины превращения в зоне реакции имеют практически одинаковые углы наклона (рис. 3, *б*). Стационарная скорость распространения зоны реакции связана с низким уровнем отвода тепла из образца в кольцевой слой.

При $\Phi = 2$ и $Q_{10} = 15$ зона воспламенения формируется на некотором расстоянии от оси образца (рис. 4). Расширение зоны реакции приводит к формированию двух кольцевых волн, одна из которых распространяется к оси (сходящаяся волна), а другая — к поверхности

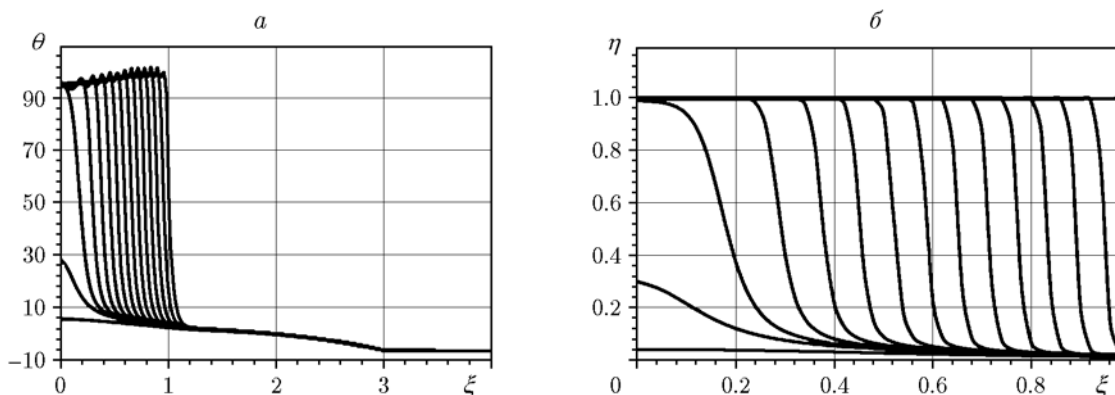


Рис. 3. Распределения безразмерной температуры (*а*) и глубины превращения (*б*) по радиусу, рассчитанные при $\Phi = 1$ и $Q_{10} = 15$, в различные моменты времени ($\tau = 0.825 \div 0.846$, $\Delta\tau = 0.02$)

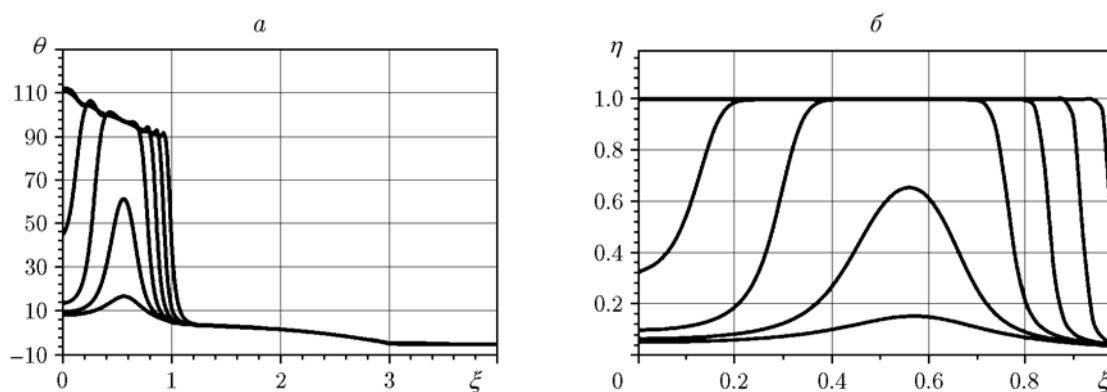


Рис. 4. Распределения безразмерной температуры (*а*) и глубины превращения (*б*) по радиусу, рассчитанные при $\Phi = 2$ и $Q_{10} = 15$, в различные моменты времени ($\tau = 0.692 \div 0.697$, $\Delta\tau = 0.001$)

образца (расходящаяся волна). Температура и скорость горения сходящейся кольцевой волны возрастают, а расходящейся — убывают. Интенсивность теплоотода из сходящейся волны уменьшается, а из расходящейся — возрастает. Увеличение теплоэлектрических характеристик образца приводит к уменьшению максимальной температуры нагрева.

При дальнейшем увеличении теплоэлектрических характеристик продукта ($\Phi = 10$, $Q_{10} = 15$) зона воспламенения смещается к поверхности образца (рис. 5). В поверхностном слое образца формируется зона реакции, которая распространяется к оси образца в виде сходящейся кольцевой волны горения. По мере приближения к оси образца температура горения возрастает из-за проявления кумулятивно-

го эффекта, связанного с концентрацией энергии в сходящейся волне горения. Аналогичный рост температуры происходит в точке столкновения двух плоских волн горения [38].

Режим зажигания. Качественно иная пространственно-временная картина экзотермического взаимодействия наблюдается в образце при значительном увеличении теплоэлектрических характеристик продукта. На рис. 6 представлены распределения безразмерной температуры ЭТВ и глубины превращения по радиусу образца, рассчитанные при $\Phi = 30$, в различные моменты времени. Зона реакции формируется непосредственно на поверхности образца и распространяется к оси образца. На большей части радиуса температура в зоне реакции соответствует температуре кольцевого

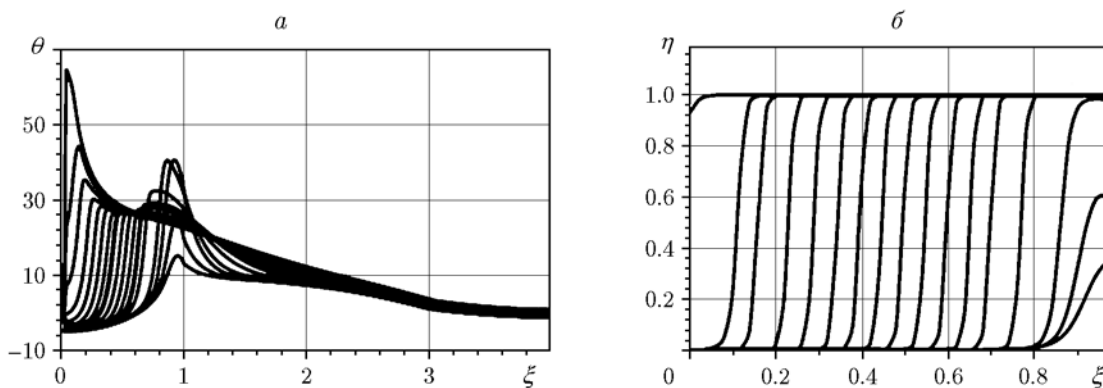


Рис. 5. Распределения безразмерной температуры (а) и глубины превращения (б) по радиусу, рассчитанные при $\Phi = 10$ и $Q_{10} = 15$, в различные моменты времени ($\tau = 0.172 \div 0.201$, $\Delta\tau = 0.005$)

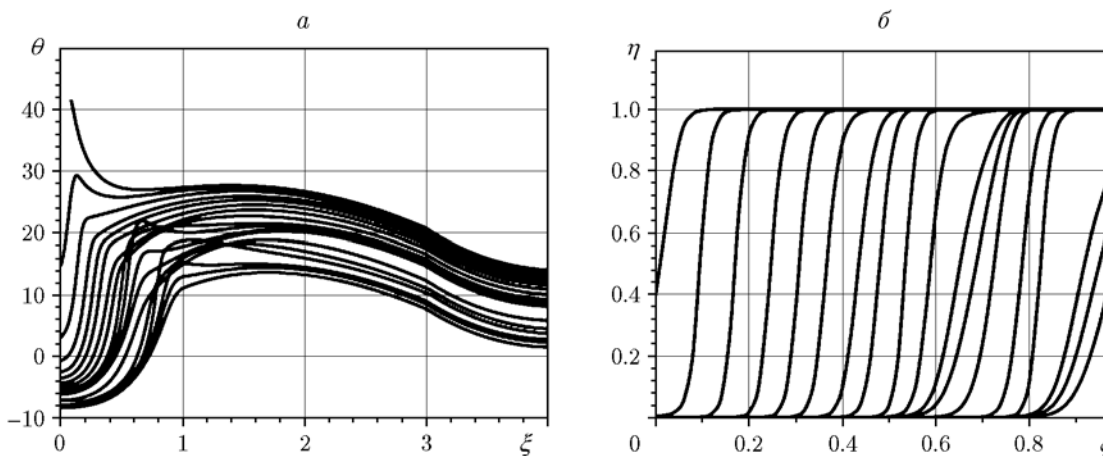


Рис. 6. Распределения безразмерной температуры ЭТВ (а) и глубины превращения (б) по радиусу, рассчитанные при $\Phi = 30$ и $Q_{10} = 15$, в различные моменты времени ($\tau = 0.08 \div 0.143$, $\Delta\tau = 0.005$)

нагревателя и только вблизи оси температура образца резко увеличивается.

2.3. Термограммы ЭТВ

Для сопоставления с экспериментальными данными рассчитаны термограммы ЭТВ безгазовой системы для случаев малого ($\Phi = 2$) и большого ($\Phi = 10$) изменения теплоэлектрических характеристик образца. На рис. 7 представлены зависимости безразмерной температуры на оси образца от времени, рассчитанные при $\Phi = 2$. Видно, что при $Q_{10} \leq 2.2$ реакция протекает в подкритическом, а при $Q_{10} \geq 2.3$ — в надкритическом режиме. Переход от режима спокойного протекания реакции к тепловому взрыву происходит при небольшом увеличении электрической мощности нагрева. Дальнейшее увеличение Q_{10} приводит к уменьшению времени воспламенения и увеличению максимальной температуры ЭТВ.

Иная закономерность наблюдается в случае большого изменения теплоэлектрических характеристик образца. Расчеты показали, что при $\Phi = 10$ и $Q_{10} = 0.7 \div 20$ время и температура воспламенения уменьшаются, а максимальная температура проходит через максимум (рис. 8). Из-за высокой интенсивности отвода тепла температурный пик сужается (нисходящая температурная ветвь прижимается к восходящей). Поскольку в рассмотренных примерах коэффициент Φ оставался постоянным, ширина пиков не изменялась при варьировании электрической мощности нагрева образца (см. рис. 7 и 8). Таким образом, увеличение подава-

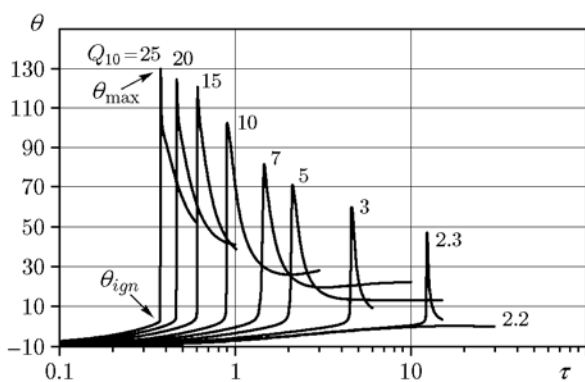


Рис. 7. Зависимости безразмерной температуры ЭТВ на оси образца от времени, рассчитанные при $\Phi = 2$ и $Q_{10} = 2.2 \div 25$ ($\beta = 0.03$, $\gamma = 0.01$, $\delta^* = 2.29$, $Bi = 0.01$)

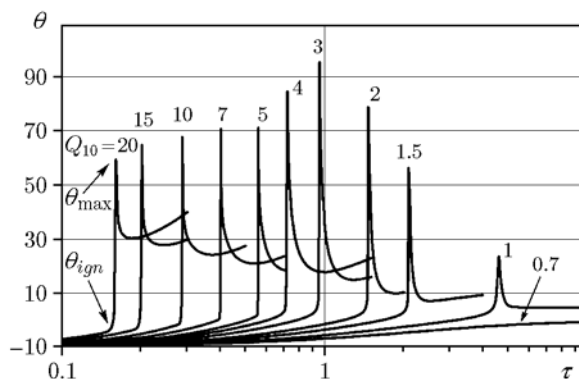


Рис. 8. Зависимости безразмерной температуры на оси образца от времени, рассчитанные при $\Phi = 10$ и $Q_{10} = 0.7 \div 20$ ($\beta = 0.03$, $\gamma = 0.01$, $\delta^* = 2.29$, $Bi = 0.01$)

емой электрической мощности Q_{10} оказывает качественно различное влияние на максимальную температуру ЭТВ: при малых значениях Φ максимальная температура на оси образца увеличивается, а при больших — уменьшается. Последнее указывает на аномальное влияние Q_{10} на максимальную температуру ЭТВ.

Для объяснения полученного результата воспользуемся представленными выше расчетными данными, которые показали, что при $\Phi = 2$ и $Q_{10} = 15$ зона воспламенения формируется между осью и поверхностью образца, а при $\Phi = 10$ и $Q_{10} = 15$ — в поверхностном слое образца. В первом случае максимальная температура горения на оси образца $\theta_{\max} = 110$, а во втором случае — $\theta_{\max} = 65$. При увеличении Φ зона воспламенения смещается к поверхности образца, что увеличивает интенсивность отво-

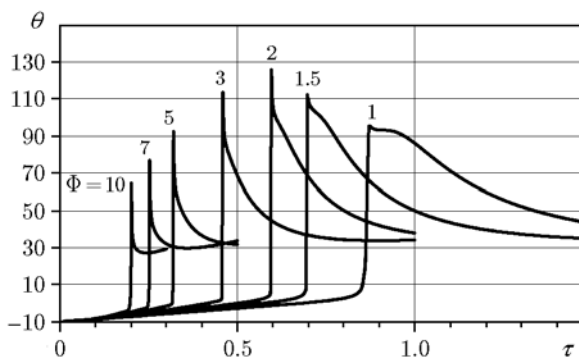


Рис. 9. Зависимости безразмерной температуры ЭТВ в центре образца от времени, рассчитанные при $Q_{10} = 15$ и $\Phi = 1, 1.5, 2, 3, 5, 7, 10$ ($\beta = 0.03$, $\gamma = 0.01$, $\delta^* = 2.29$, $Bi = 0.01$)

да тепла и уменьшает максимальную температуру нагрева на оси образца.

На рис. 9 представлены зависимости безразмерной температуры ЭТВ в центре образца от времени, рассчитанные при $Q_{10} = 15$ и $\Phi = 1 \div 10$. Видно, что при увеличении теплоэлектрических характеристик образца в ходе химической реакции уменьшаются время и температура воспламенения, а максимальная температура проходит через максимум. Отметим, что температурный пик при этом сужается: нисходящая температурная ветвь на стадии остывания прижимается к восходящей ее части на стадии теплового взрыва, что связано с высокой интенсивностью отвода тепла. Поэтому при варьировании Φ изменяется не только амплитуда, но и ширина температурных пиков.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сопоставим результаты численных расчетов с экспериментальными данными, полученными при исследовании закономерностей ЭТВ смеси порошков титана и сажи [37, 39]. Возможность сопоставления основана на использовании единой схемы условий для экспериментального осуществления ЭТВ и описания математической моделью. В экспериментах цилиндрический образец, спрессованный из смеси порошков титана и сажи, помещали в кольцевой слой конечного продукта (TiC), который находился в диэлектрически изолированном металлическом корпусе пресс-формы. Исследуемый образец и кольцевой слой нагревали джоулевым теплом до реализации экзотермической реакции в режиме ЭТВ. Выделившееся в ходе ЭТВ тепло отводилось в окружающую среду с внешней поверхности корпуса пресс-формы. Эксперименты проводили в условиях квазиизостатического сжатия, что позволяло, варьируя давление и приложенное электрическое напряжение, изменять теплоэлектрические характеристики исследуемого образца и скорость электрического нагрева.

Экспериментальные термограммы ЭТВ смеси титана и сажи, полученные при $p = 24$ МПа (малое изменение теплоэлектрических характеристик образца) [39], представлены на рис. 10. Видно, что при увеличении подаваемого на образец и кольцевой слой электрического напряжения температура и время воспламенения уменьшаются, а максимальная температура ЭТВ увеличивается. Последнее обусловлено дополнительным джоулевым нагревом образца

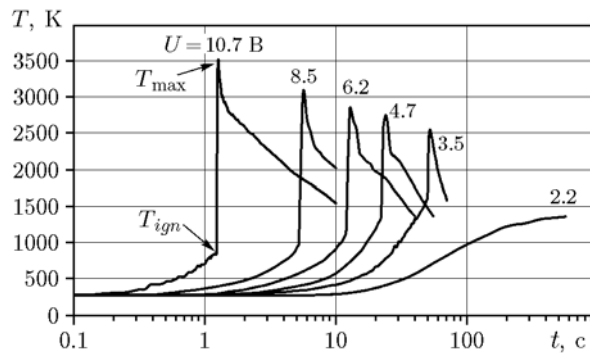


Рис. 10. Термограммы ЭТВ смеси титан — сажа, полученные при $p = 24$ МПа и $U = 2.2 \div 10.7$ В

и относительно низкой скоростью теплоотвода. Качественно подобный результат — увеличение максимальной температуры ЭТВ с ростом мощности джоулевого нагрева Q_{10} — получен в численных расчетах при $\Phi = 2$ (см. рис. 8).

На рис. 11 представлены экспериментальные термограммы ЭТВ смеси титана и сажи при $p = 96$ МПа (большое изменение теплоэлектрических характеристик образца) [37]. Результаты экспериментов показали, что с ростом электрического напряжения U уменьшаются температура и время воспламенения, а максимальная температура нагрева на оси образца проходит через максимум. Причем чем выше U , тем быстрее образец остывает после окончания реакции.

Качественно подобными оказались результаты численных расчетов, выполненных при $\Phi = 10$ (высокая электро- и теплопроводность конечного продукта) (см. рис. 8), а также при $Q_{10} = 15$ и $\Phi = 1 \div 10$ (см. рис. 9).

Таким образом, результаты численных

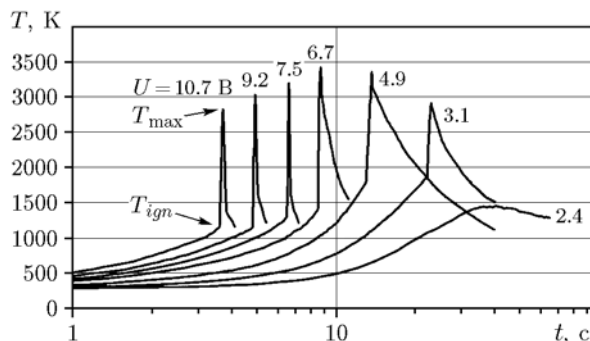


Рис. 11. Термограммы ЭТВ смеси титан — сажа на оси образца, полученные при $p = 96$ МПа и $U = 2.4 \div 10.7$ В

расчетов находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными. Численные расчеты параметров ЭТВ с учетом изменения теплоэлектрических характеристик образца позволили объяснить полученный ранее экспериментальный результат, связанный с нетипичным уменьшением температуры нагрева образца при высокой мощности электрического нагрева.

ВЫВОДЫ

1. Предложена математическая модель, описывающая режимы ЭТВ безгазовой системы, помещенной в кольцевой слой проводящего продукта, с учетом изменения в ходе химической реакции теплоэлектрических характеристик образца.

2. Рассмотрено влияние мощности электрического нагрева и изменения в ходе реакции теплоэлектрических характеристик образца на осуществление ЭТВ, режимы взаимодействия и параметры ЭТВ. Показано, что в зависимости от мощности электрического нагрева воспламенение происходит на оси образца, между осью и поверхностью образца или в поверхностном слое образца. В первом случае максимальная температура нагрева на оси образца остается постоянной, во втором — возрастает, в третьем — уменьшается.

3. На основе полученных результатов дано объяснение полученному ранее экспериментальному результату об аномальном влиянии мощности электрического нагрева на параметры ЭТВ смеси порошков титана и сажи.

4. Получено качественное соответствие расчетных и экспериментальных результатов, подтверждающее корректность использованных в математической модели допущений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербаков В. А., Грядун А. Н., Вадченко С. Г., Алымов М. И. Экзотермический синтез и консолидация однофазного ультратугоплавого композита Ta_4ZrC_5 // Докл. АН. — 2019. — Т. 488, № 2. — С. 153–156. — DOI: 10.31857/S0869-56524882153-156.
2. Gutmanas E. Y., Gotman I. Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — V. 19, N 13-14. — P. 2381–2393. — DOI: 10.1016/S0955-2219(99)00104-1.
3. Телепа В. Т., Щербаков В. А., Щербаков А. В. Получение композита TiC—30 вес. % Fe методом электротеплового взрыва под давлением // Письма о материалах. — 2016. — Т. 6, № 4. — С. 286–289. — DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-286-289.
4. Zhou X., Feng K., Wei S.-F., Zhang R., Xiong J., Fan X.-G. Effect of pressure on combustion synthesis of TiC/Fe—Cu composites under the action of electric current // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2012. — V. 31. — P. 109–113. — DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2011.09.013.
5. Graeve O. A., Munir Z. A. The effect of an electric field on the microstructural development during combustion synthesis of TiNi—TiC composites // J. Alloys Compd. — 2002. — V. 340, N 1-2. — P. 79–87. — DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00020-8.
6. Gutmanas E. Y., Gotman I. Dense high-temperature ceramics by thermal explosion under pressure // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — V. 19. — P. 2381–2393.
7. Zlotnikov I., Gotman I., Gutmanas E. Y. Processing of dense bulk MgB_2 superconductor via pressure-assisted thermal explosion mode of SHS // J. Eur. Ceram. Soc. — 2005. — V. 25, N 15. — P. 3517–3522. — DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.009.
8. Khoptiar Y., Gotman I. Synthesis of dense Ti_3SiC_2 -based ceramics by thermal explosion under pressure // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — V. 23, N 1. — P. 47–53. — DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00076-6.
9. Gras C., Bernard F., Charlot F., Gaffet E., Munir Z. A. Simultaneous synthesis and consolidation of nanostructured $MoSi_2$ // J. Mater. Res. — 2002. — V. 17, N 3. — P. 542–549. — DOI: 10.1557/JMR.2002.0076.
10. Graeve O. A., Munir Z. A. Electric field enhanced synthesis of nanostructured tantalum carbide // J. Mater. Res. — 2002. — V. 17, N 3. — P. 609–613. — DOI: 10.1557/JMR.2002.0086.
11. Munir Z. A. The effect of external electric fields on the nature and properties of materials synthesized by self-propagating combustion // Mater. Sci. Eng. A. — 2000. — V. 287, N 2. — P. 125–137. — DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00765-6.
12. Morsi K. Combustion synthesis and the electric field: A review // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. — 2017. — V. 26, N 3. — P. 199–209. — DOI: 10.3103/S1061386217030037.
13. Xue H., Vandersall K., Carrillo-Heian E., Thadhani N. N., Munir Z. A. Initiation of self-propagating combustion waves in dense Mo + 2Si reactants through field-activation // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — V. 82, N 6. — P. 1441–1446. — DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb01937.x.
14. Xue H., Munir Z. A. Synthesis of AlN—SiC composites and solid solutions by field-activated self-propagating combustion // J. Eur. Ceram. Soc. — 1997. — V. 17, N 15-16. — P. 1787–1792. — DOI: 10.1016/S0955-2219(97)00075-7.

15. Xue H., Munir Z. A. Extending the compositional limit of combustion synthesized B_4C — TiB_2 composites by field activation // *Metall. Mater. Trans. B.* — 1996. — V. 27. — P. 475–480. — DOI: 10.1007/BF02914912.
16. Князик В. А., Мержанов А. Г., Штейнберг А. С. О механизме горения системы титан — углерод // *Докл. АН СССР.* — 1988. — Т. 301, № 4. — С. 899–902.
17. Shteinberg A. S., Knyazik V. A. Macrokinetics of high-temperature heterogeneous reactions: SHS aspects // *Pure Appl. Chem.* — 1992. — V. 64, N 7. — P. 965–976. — DOI: 10.1351/pac199264070965.
18. Knyazik V. A., Shteinberg A. S., Gorovenko V. I. Thermal analysis of high-speed high-temperature reactions of refractory carbide synthesis // *J. Therm. Anal.* — 1993. — V. 40, N 1. — P. 363–371.
19. Попов К. В., Князик В. А., Штейнберг А. С. Исследование высокотемпературного взаимодействия Ti с В методом электротеплового взрыва // *Физика горения и взрыва.* — 1993. — Т. 29, № 1. — С. 82–87.
20. Shteinberg A. S., Lin Y.-C., Son S. F., Mukasyan A. S. Kinetics of high temperature reaction in the Ni–Al system: Influence of mechanical activation // *J. Phys. Chem. A.* — 2010. — V. 114, N 20. — P. 6111–6116. — DOI: 10.1021/jp1018586.
21. Щербаков В. А., Щербаков А. В., Бостанджиян С. А. Электротепловой взрыв смеси титан — сажа в условиях квазиизостатического сжатия. I. Тепловые и электрические параметры // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 83–91. — DOI: 10.15372/FGV20190108.
22. Щербаков В. А., Щербаков А. В., Бостанджиян С. А. Электротепловой взрыв смеси титан — сажа в условиях квазиизостатического сжатия. II. Кинетика и механизм взаимодействия в смеси титан — сажа // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 1. — С. 92–99. — DOI: 10.15372/FGV20190109.
23. Щербаков В. А., Щербаков А. В. Электротепловой взрыв смеси титан — сажа в условиях квазиизостатического сжатия. III. Влияние давления квазиизостатического сжатия // *Физика горения и взрыва.* — 2019. — Т. 55, № 6. — С. 65–69. — DOI: 10.15372/FGV20190609.
24. Horvitz D., Klinger L., Gotman I. New approach to measuring the activation energy of thermal explosion and its application to Mg—Si system // *Scripta Mater.* — 2004. — V. 50, N 5. — P. 631–634. — DOI: 10.1016/j.scriptamat.2003.11.024.
25. Feng A., Graeve O. A., Munir Z. A. Modeling solution for electric field-activated combustion synthesis // *Comput. Mater. Sci.* — 1998. — V. 12, N 2. — P. 137–155. — DOI: 10.1016/S0927-0256(98)00038-X.
26. Heian E. M., Feng A., Munir Z. A. A kinetic model for the field-activated synthesis of $MoSi_2/SiC$ composites: Simulation of SPS conditions // *Acta Mater.* — 2002. — V. 50, N 13. — P. 3331–3346. — DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00137-4.
27. Bostandzhiyan S. A., Gordopolova I. S., Shcherbakov A. V., Shcherbakov V. A. Electrothermal explosion in cylindrical Ti—C charges covered with a TiC shell: A mathematical model // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2012. — V. 21, N 3. — P. 183–188. — DOI: 10.3103/S1061386212030077.
28. Бостанджиян С. А., Гордополова И. С., Щербаков В. А. Моделирование электротеплового взрыва в безгазовых системах, помещенных в электропроводную среду // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 49, № 6. — С. 53–61.
29. Bostandzhiyan S. A., Shcherbakov A. V., Shcherbakov V. A. Mathematical modeling of electrothermal explosion in gasless systems placed in a hollow dielectric cylinder // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2016. — V. 25, N 2. — P. 75–79.
30. Смоляков В. К., Лапшин О. В. Тепловой взрыв в механоактивированных гетерогенных системах // *Физика горения и взрыва.* — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 74–83.
31. Филимонов В. Ю., Кошелев К. Б. Адиабатический тепловой взрыв в дисперсных конденсированных системах с ограниченной растворимостью реагентов в слое продукта // *Физика горения и взрыва.* — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 91–100.
32. Щербаков А. В., Щербаков В. А., Барынов В. Ю., Вадченко С. Г., Линде А. В. Влияние механического активирования реакционной смеси на формирование микроструктуры композитов ZrB_2 — CrB , полученных электротепловым взрывом под давлением // *Новые огнеупоры.* — 2019. — Т. 4. — С. 61–64. — DOI: 10.17073/1683-4518-2019-4-61-64.
33. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М.: Наука, 1987.
34. Барзыкин В. В. Тепловые режимы экзотермических реакций. — Черноголовка: ИСМАН, 2004.
35. Барзыкин В. В., Гонтковская В. Т., Мержанов А. Г., Худяев С. М. К нестационарной теории теплового взрыва // *ПМТФ.* — 1963. — № 3. — С. 118–125.
36. Самарский А. А. Введение в теорию разностных схем. — М: Наука, 1971.
37. Shcherbakov V. A., Gryadunov A. N., Telepa V. T., Shcherbakov A. V. Electrothermal explosion under pressure: Ti—C blends in porous electroconducting envelope // *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* — 2016. — V. 25, N 1. — P. 39–42.

38. **Блошенко В. Н., Бокий В. А., Боровинская И. П., Мержанов А. Г.** Самоочистка СВС-карбида титана от примесного кислорода // Физика горения и взрыва. — 1984. — Т. 20, № 6. — С. 90–94.
39. **Бостанджиян С. А., Гордополова И. С., Щербаков В. А., Грядунов А. Н., Тепла В. Т., Щербаков А. В.** Теоретическое и экспериментальное исследование электротеплового взрыва безгазовых систем, помещенных в электропроводную среду // Горение и взрыв. — 2013. — Вып. 6. — С. 268–271.

Поступила в редакцию 02.07.2020.

После доработки 29.01.2021.

Принята к публикации 09.03.2021.
