

УДК 536.46, 544.3

DOI: 10.15372/KhUR20180510

Моделирование синтеза горением композитов из механоактивированных порошковых систем Ti–C, Ti–B, Ti–Si

Ю. А. ЧУМАКОВ¹, А. Г. КНЯЗЕВА^{1,2}¹Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН, Томск (Россия)

E-mail: chya@ispms.tsc.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск (Россия)

E-mail: anna-knyazeva@mail.ru

Аннотация

Предложена и теоретически исследована модель синтеза горением композита в механически активированных порошковых смесях Ti–C, Ti–B, Ti–Si. Влияние механической активации на режимы синтеза изучено посредством введения специального параметра активации. Расчеты показали, что с его увеличением снижается максимальная температура в волне реакции, расширяются концентрационные пределы горения и растет скорость распространения фронта реакции.

Ключевые слова: механическая активация, синтез композитов, твердофазное горение, моделирование

ВВЕДЕНИЕ

В последнюю четверть века композиционные материалы получают путем совместного использования самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и механической активации (МА) реакционной смеси, что существенно расширяет возможности безгазового горения [1]. Механическая активация позволяет расширить концентрационные пределы горения, использовать для синтеза составы, которые в обычных условиях не горят, исключить прессование исходных образцов [2]. Также практически важно существенное снижение температуры инициирования химического взаимодействия реагентов и расширение реакционной площади поверхности в механоактивированных составах. Однако в экспериментальных работах не всегда удается выявить и объяснить природу различных режимов синтеза горением, поэтому необходимо привлекать математическое моделиро-

вание процессов, происходящих в смесях порошков, начиная со стадии инициирования реакции.

Среди работ, посвященных теоретическому обоснованию влияния МА на кинетические закономерности химических реакций, можно выделить [3–12]. В [1] анализируются механизмы механохимических процессов, изменяющие условия контактного плавления, кристаллизации; предлагаются кинетические уравнения для описания степени превращения в механохимических процессах. Авторы [8] объясняют кинетические закономерности механохимических реакций с позиций их соответствия формуле Журкова, предложенной для описания разрыва химических связей в полимерах под нагрузкой; анализируют общий энергетический выход МА, связь затраченной энергии с размножением дислокаций и образованием новых поверхностей. Взаимосвязь между разными физическими явлениями при МА прослеживается в работах Бол-

дырева, например [13]. Авторы [11, 12] опираются на обобщения формулы Журкова, пытаются связать избыточные энергии с уширением спектральных линий и сводят многие процессы к изменению эффективной энергии активации суммарной реакции. В работах [5, 6] выполнены оценки энергетических вкладов для разных механизмов релаксации введенной механической энергии с целью объяснить химическую активность. Оценки всех видов локальных энергий, выделенных авторами (энергия остаточной упругой деформации; упругая энергия, связанная с дислокациями; энергия вновь созданных границ зерен; энергия точечных дефектов), показали, что уменьшение эффективной энергии активации реакционных смесей после МА в реальных экспериментах не связано ни с одной из них.

Для создания неравновесных состояний материалов и их поверхностей предложены самые разнообразные способы активации исходных смесей в технологиях синтеза новых материалов [14]. Их теоретической основой служит неравновесная термодинамика, в рамках которой можно не только объяснить изменение свойств материалов в условиях внешних воздействий, но и предсказать характер их изменения [15, 16].

Цель данной работы – разработка и исследование модели СВС композита из механоактивированной смеси порошков с избытком титана (Ti–C, Ti–B, Ti–Si). На основе термодинамической теории учитывается изменение макроскопических и термодинамических свойств, которое может влиять на химическую активность.

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ

Для учета влияния на процесс синтеза материала в режиме горения или теплового взрыва предварительной МА порошков можем использовать параметр активации [16] и его связь с макроскопическими свойствами. Он определяется по отклонению атомного объема активированного материала от его равновесного значения

$$\eta = \frac{\Omega - \Omega_{\text{eq}}}{\Omega' - \Omega_{\text{eq}}} \quad (1)$$

где Ω_{eq} – максимальный объем, приходящийся на атом (молекулу) в равновесном состоянии; Ω' – объем, приходящийся на атом (молекулу) в неравновесном (активированном) состоянии. В равновесном состоянии $\Omega = \Omega_0$, $\eta = \eta_0$. Вблизи состояния равновесия $|\eta| \ll 1$, а в полностью неравновесном состоянии $\eta = 1$ ($\Omega = \Omega'$). При таком способе введения этот параметр соответствует понятию избыточного объема и, следовательно, его можно рассматривать как дополнительный критерий при термодинамическом описании влияния внешних воздействий на состояние материалов и на протекающие в них процессы. Однако требуется связать величину этого параметра и соответствующую ему избыточную свободную энергию с условиями (например, с массой шаров в мельнице, M_A) и длительностью процесса МА (t_A). Допустим, что такая зависимость известна из эксперимента:

$$\eta = \eta(M_A, t_A) \quad (2)$$

Для изучаемых систем ограничимся суммарными схемами химических реакций



так что в условиях избытка титана формируются композиты на основе титана с включениями карбида, борида и силицида соответственно. Или в единой форме



где ν – стехиометрический коэффициент; R , P – молярная концентрация реагентов и продукта реакции соответственно.

Закон сохранения массы в этой реакции можно записать как



Далее в термодинамических соотношениях индекс “1” будет соответствовать титану; “2” – второму элементу; “p” – продукту одной из реакций. Тогда основная форма уравнения Гиббса для локального объема примет вид

$$du = Tds + \sigma_{ij}^e \rho^{-1} d\varepsilon_{ij} + g_1 dC_1 + g_2 dC_2 + g_p dC_p - Ad\eta \quad (8)$$

где u – удельная внутренняя энергия; T – температура; s – удельная энтропия; σ_{ij}^e , ε_{ij} – компонента тензоров упругих напряжений и деформации соответственно; g – удельная энергия Гиббса; C – концентрация; A – потенциал активации, рассчитанный на единицу массы. Химические потенциалы измеряются

в Дж/кг. В химии более распространены единицы измерения в расчете на моль. Остальные размерности: $[u] = \text{Дж/кг}$; $[\sigma_{ij}^e] = \text{н/м}^2$; $[s] = \text{Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ и т. д.

Известно, что в системах с избытком титана самоподдерживающийся режим горения и тепловой взрыв могут и не реализоваться из-за недостатка химического тепловыделения. Однако предварительная МА изменяет ситуацию [2]. Как связать избыточную энергию со скоростью реакции и условиями синтеза?

Известно, что скорость химической реакции определяется ее средством, а в случае диффузионно контролируемых процессов – еще и скоростью перемещения реагентов через слой продукта реакции. И химическое средство, и скорости переноса определяются через химические потенциалы компонентов, которые есть не что иное, как парциальные энергии Гиббса компонентов реакционной смеси:

$$g = g_1 C_1 + g_2 C_2 + g_p C_p \quad (9)$$

где

$$g = u - Ts - \rho^{-1} \sigma_{ij}^e \varepsilon_{ij} \quad (10)$$

где ρ – плотность.

Следовательно,

$$dg = -sdT - \varepsilon_{ij} \rho^{-1} d\sigma_{ij}^e + g_1 dC_1 + g_2 dC_2 + g_p dC_p - Ad\eta \quad (11)$$

Так как дополнительный параметр – функция основных параметров, то можем записать

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\sigma, C_i} dT + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, C_i} d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma} dC_k$$

или

$$d\eta = w_T dT + w_{ij}^e d\sigma_{ij}^e + \sum_{(k)} w_k dC_k \quad (12)$$

где величины

$$w_T = \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_{\sigma, C_i}, \quad w_{ij}^e = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma_{ij}^e} \right)_{T, C_i}, \quad w_k = \left(\frac{\partial \eta}{\partial C_k} \right)_{T, \sigma}$$

характеризуют “чувствительность” параметра активации к изменению термодинамических переменных состояния. Следовательно, из (11) и (12) найдем

$$dg^a = -s^a dT - \varepsilon_{ij}^a d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n g_k^a dC_k \quad (13)$$

где верхний индекс “а” означает, что эта величина относится к активированному состоянию. Очевидно, что

$$g_1^a = g_1 - Aw_1; \quad g_2^a = g_2 - Aw_2; \quad g_p^a = g_p - Aw_p$$

$$s^a = s + Aw_T; \quad \varepsilon_{ij}^a = \varepsilon_{ij} + Aw_{ij}^e$$

Подобным образом модифицируются все другие термодинамические соотношения, в том числе те, с помощью которых записываются определяющие уравнения в механике сплошной среды и определяются макроскопические свойства [15].

Из системы уравнений состояния в дифференциальной форме (записанной на основе (11)) следует:

$$ds^a = \left[\frac{c_\sigma}{T} + w_T \omega \right] dT + \left[\alpha_{ij}^T + \omega w_{ij}^e \right] d\sigma_{ij}^e + \sum_{k=1}^n [s_k + \omega w_k] dC_k \quad (14)$$

где ω – удельный объем; α_{ij}^T – коэффициент теплового расширения.

Тогда теплоемкость активированного материала определим следующим образом:

$$c_\sigma^a = c_\sigma + T w_T \omega = T \left(\frac{\partial s^a}{\partial T} \right)_\sigma \quad (15)$$

где

$$\omega = \left(\frac{\partial s}{\partial \eta} \right)_{T, \sigma, C_k} = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, C_k, \eta} = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta \partial T} \right)_{\sigma, C_k} \quad (16)$$

Соотношение (16) есть одно из термодинамических соотношений Максвелла. Оно указывает на то, что в результате активации изменение энтропии описывается тем же коэффициентом, что и изменение потенциала активации с температурой. Из представленных соотношений и свойства аддитивности энтропии [14] следует:

$$Aw_T = \omega \sum_k w_k C_k$$

В классической термодинамике по зависимости теплоемкости от температуры (т.е. по так называемому калорическому уравнению состояния) можно рассчитать энтропию:

$$s^a = \int_{T_0}^T \left(\frac{c_\sigma}{T} + w_T \omega \right)$$

Тогда

$$\begin{aligned} c_\sigma^a &= \sum_k c_{\sigma, k}^a C_k = \sum_k T \left(\frac{\partial s_k^a}{\partial T} \right)_\sigma C_k \\ &= \sum_k \left[T \left(\frac{s_k}{\partial T} \right)_\sigma C_k + T \frac{\partial \omega w_k}{\partial T} \right] \\ &= \sum_k \left[T \left(\frac{s_k}{\partial T} \right)_\sigma C_k + T w_k \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right] \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, при объяснении влияния МА следует учитывать изменение теплоемкости.

Аналогичным образом на основе теории [15] выводятся соотношения для химических потенциалов компонентов, которые позволяют рассчитать изменения химического сродства и энтальпии реакции. Энтропия реакции (6) есть

$$\Delta s = v_p s_p^a - v_1 s_1^a - v_2 s_2^a = v_p s_p - v_1 s_1 - v_2 s_2 + \omega [v_p w_p - v_1 w_1 - v_2 w_2]$$

По определению парциальных энтальпий компонентов

$$h_k^a = g_k - T s_k$$

Следовательно,

$$h_k^a = g_k^a - T s_k^a$$

или

$$h_k^a = g_k - A w_k - T \left(s_k + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, C_k, \eta} w_k \right) = g_k - T s_k - w_k \left(A + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\sigma, C_k, \eta} \right)$$

Таким образом, уже без явного учета связанности между тепловыми и механическими процессами следует ожидать изменения теплоемкости и формально-кинетических параметров реакций, определяемых по термодинамическим данным. Основываясь на линейной связи между приращением параметра активации и потенциалом A , в первом приближении ограничимся линейной зависимостью параметров реакции и макроскопических свойств от η , т. е.

$$\Psi = \Psi_0(1 + k\eta) \quad (18)$$

где Ψ_0 – теплоемкость, коэффициент торможения и предэкспонент для неактивированных порошковых систем; k – параметр, определяемый из сопоставления расчетных и экспериментальных данных; η – параметр активации, который в первом приближении будем связывать с длительностью процесса МА.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Математическую модель процесса иницирования реакции в порошковой смеси рассмотрим в следующей постановке. Образец представляет собой цилиндр радиуса R , состоящий из двух слоев порошковых насыпок.

Сделаем следующие предположения: температура по диаметру образцов равномерна; воспламенитель и поджигаемая смесь безгазовые. Полагаем, что слой 1 (воспламенитель) представляет собой стехиометрическую смесь порошков титана Ti и кремния Si , толщина насыпки равна l (т. е. $\zeta_0(Ti) = 73.9$ мас. %, $\zeta_0(Si) = 26.1$ мас. %, или $Ti/Si = 5/3$ (в ат. %)), что соответствует реакции (5).

Второй слой толщиной L (поджигаемая смесь) – смесь порошков титана Ti и углерода C (сажи) или $Ti + Si$ или $Ti + B$, однако смесь не стехиометрическая. Полагаем, что титан во второй смеси представлен в избытке, поэтому полностью не расходуется в реакции.

В уравнении энергии учитываем теплопотери в окружающую среду за счет конвекции (если синтез осуществляется в атмосфере инертного газа) и за счет теплового излучения. Таким образом, уравнения теплопроводности принимают вид

$$c_k \rho_k \frac{\partial T_k}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_k \frac{\partial T_k}{\partial x} \right) + Q_k \phi_k(\zeta, T) - \frac{2\alpha}{R} (T_k - T_0) - \frac{2\varepsilon_0 \sigma_0}{R} (T_k^4 - T_0^4)$$

где $k = 1, 2$, индекс “1” относится к воспламенителю; индекс “2” – к поджигаемой смеси; T – температура; ζ_k – доля реагента; t – время; x – пространственная координата; λ_k, c_k, ρ_k – эффективные теплопроводность, теплоемкость и плотность составов соответственно; Q_k – тепловые эффекты суммарных реакций; α – коэффициент теплоотдачи в окружающую среду; σ_0 – постоянная Стефана–Больцмана; ε_0 – степень черноты; R – радиус слоев.

Торможение реакции растущим слоем твердофазного продукта будем описывать экспоненциальным законом [17]. Кинетические функции в уравнениях для воспламенителя и для реакционных смесей имеют вид

$$\begin{aligned} \Phi_1(\zeta, T) &= k_{01} \zeta_{Ti}^5 \zeta_{Si}^3 \exp \left(-\frac{E_{a1}}{R_g T_1} - b_1 \zeta_{Ti_3 Si_3} \right) \\ I \Phi_2(\zeta, T) &= k_{02 Ti_3 Si_3} \zeta_{Ti}^5 \zeta_{Si}^3 \exp \left(-\frac{E_{a2}}{R_g T_2} - b_2 \zeta_{Ti_3 Si_3} \right) \\ II \Phi_2(\zeta, T) &= k_{02 TiC} \zeta_{Ti} \zeta_C \exp \left(-\frac{E_{a2}}{R_g T_2} - b_2 \zeta_{TiC} \right) \\ III \Phi_2(\zeta, T) &= k_{02 TiB} \zeta_{Ti} \zeta_B^2 \exp \left(-\frac{E_{a2}}{R_g T_2} - b_2 \zeta_{TiB} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

где k_{0k} – предэкспоненты; E_a – энергии активации реакций; R_g – универсальная газовая постоянная; b_k – параметры торможения, $k = \overline{1,2}$.

Кинетические уравнения для концентраций компонентов записываются на основе уравнений реакции (3)–(5) для соответствующей области и выбранной смеси:

$$\begin{aligned} \text{I} \quad \frac{d\zeta_{\text{Ti}}}{dt} &= -5\phi_1; & \frac{d\zeta_{\text{Si}}}{dt} &= -3\phi_1; & \frac{d\zeta_{\text{Ti}_5\text{Si}_3}}{dt} &= \phi_1 \\ \text{II} \quad \frac{d\zeta_{\text{Ti}}}{dt} &= -\phi_2; & \frac{d\zeta_{\text{C}}}{dt} &= -\phi_2; & \frac{d\zeta_{\text{TiC}}}{dt} &= \phi_2 \\ \text{III} \quad \frac{d\zeta_{\text{Ti}}}{dt} &= -\phi_2; & \frac{d\zeta_{\text{B}}}{dt} &= -\phi_2; & \frac{d\zeta_{\text{TiB}}}{dt} &= \phi_2 \end{aligned}$$

Полагаем, что между слоями имеет место идеальный тепловой контакт:

$$x = l: \begin{cases} \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} \\ T_1 = T_2 \end{cases}$$

Инициирование реакции в воспламенителе осуществляется искрой

$$x = 0: \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = q_0 \delta(t)$$

где q_0 – плотность мощности источника; $\delta(t)$ – дельта-функция Дирака.

На удалении от границы раздела слоев имеет место условие адиабатичности:

$$x = l + L: -\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = 0$$

В начальный момент времени имеем:

$$t = 0: T_1 = T_2 = T_0, \zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_{10}, \zeta_2 = \zeta_{20}$$

где T_0 – начальная температура; ζ_{01}, ζ_{02} – начальные концентрации компонентов смеси.

Плавление одного из реагентов (титана) учитываем через изменение эффективных теплоемкости и плотности в окрестности температуры плавления следующим образом:

$$(cp)_\eta = \begin{cases} (cp)_s, & T < T_{ph}, \\ (cp)_L, & T \geq T_{ph}, \end{cases} + Q_{ph} \rho_s \delta(T - T_{ph})$$

где индексы s и L – параметры твердой и жидкой фазы соответственно; Q_{ph} – теплота фазового перехода; T_{ph} – температура фазового перехода.

Поскольку в процессе СВС исходная пресовка реагентов пористая, структура порошковой системы изменяется, однако в произвольный момент времени неизвестна, то в расчетах используем эффективные свойства, рассчитанные по правилу смеси и по формуле, предложенной в [18]:

$$\begin{aligned} c_1 \rho_1 &= [c_{\text{Ti}} \rho_{\text{Ti}} \zeta_{\text{Ti}} + c_{\text{Si}} \rho_{\text{Si}} \zeta_{\text{Si}} + c_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} \rho_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} \zeta_{\text{Ti}_5\text{Si}_3}] (1 - \epsilon_p) \\ \lambda_1 &= [\lambda_{\text{Ti}} \zeta_{\text{Ti}} + \lambda_{\text{Si}} \zeta_{\text{Si}} + \lambda_{\text{Ti}_5\text{Si}_3} \zeta_{\text{Ti}_5\text{Si}_3}] \left(\frac{1 - \epsilon_p}{1 + 11\epsilon_p} \right) \end{aligned}$$

где ϵ_p – пористость. Аналогично определяли эффективные свойства для второго (реакционного) слоя.

Задачу решали численно. Алгоритм решения задачи и нахождения скорости реакционного фронта описан в [19].

При решении задачи использованы справочные данные [20]. Теплофизические свойства титана и силицида, борида, карбида титана представлены в табл. 1.

Значения кинетических параметров суммарных реакций, с которыми проводились расчеты, представлены в табл. 2 [21–23]. Принято: $l = 1$ см, $L = 5$ см, $R_1 = R_2 = 2.5$ см, $\alpha = 10^3$ Вт/(м²·К), $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(К⁴·м²), остальные параметры варьировались.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения не известных заранее параметров торможения реакции продуктами (b_k)

ТАБЛИЦА 1
Теплофизические свойства

Вещество	ρ_s/ρ_L , кг/м ³	λ , Вт/(м ² ·К)	c_s/c_L , Дж/(кг·К)	$T_{пл}$, К
Ti	4540/4120	22	498/687	1941
Si	2330/2520	150	690/979	1687
Ti ₅ Si ₃	4320	26.8	430	2403
TiC	4900	21.9	696	3533
TiB ₂	4520	24	647	3466

ТАБЛИЦА 2

Кинетические параметры реакции

Номер реакции	Реакция	Теплота, Q , Дж/см ³	k_0 , с ⁻¹	E_a , Дж/моль
1	$5\text{Ti} + 3\text{Si} \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3$	7685	$0.374 \cdot 10^{15}$	205 200
2	$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	21 062	$0.354 \cdot 10^{14}$	178 700
3	$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	15 155	$0.157 \cdot 10^{14}$	117 000

для системы Ti + C построены зависимости скорости распространения фронта реакции и максимальной температуры во втором слое от избыточной доли титана при различных значениях b_2 (рис. 1) для составов без МА. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

Видно, что при $b_2 = 10$ (см. рис. 1, а, кривая 4) скорость распространения фронта реакции отлично согласуется с экспериментом. С этим значением b_2 проведены расчеты для остальных двух составов (Ti + Si, Ti + B) и получено достаточно удовлетворительное согласие при сравнении максимальной темпе-

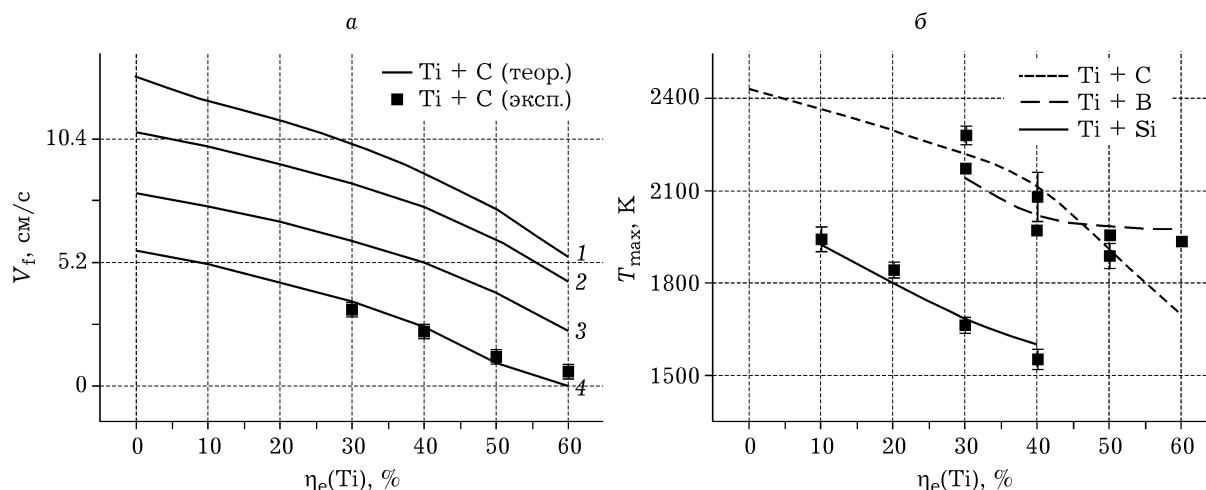


Рис. 1. Зависимость скорости распространения фронта реакции (а) и максимальной температуры (б) от параметров торможения и расчетного избытка титана в реагентах: $b_1 = 10$, $q_0 = 1.3$ кВт/см²; $b_2 = 1$ (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4).

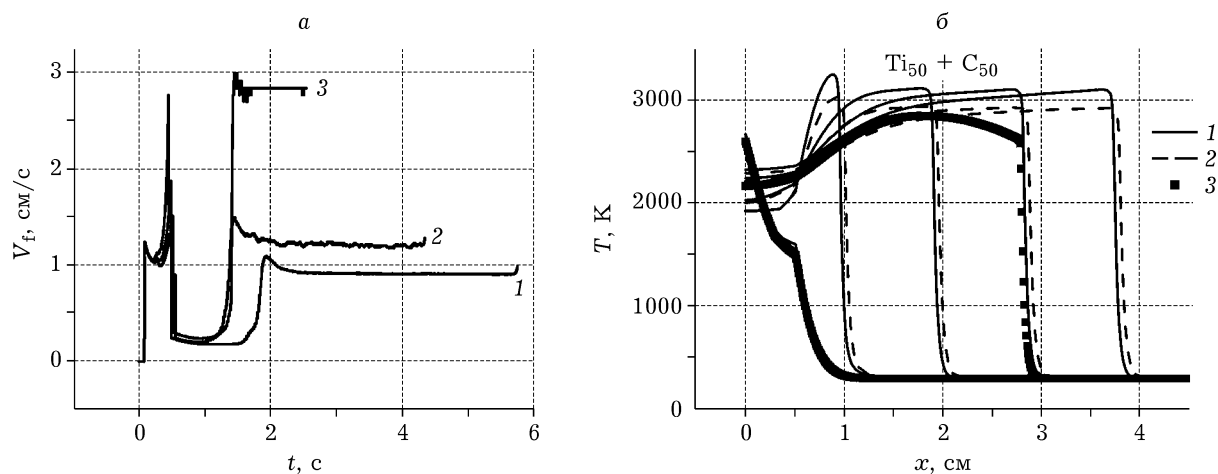


Рис. 2. Зависимость скорости распространения фронта реакции (а) и температуры (б) от времени для разных значений параметра активации для состава Ti/C = 50 : 50 (по массе): $b_1 = 10$, $q_0 = 1.3$ кВт/см²; $\eta = 0$ (1), 0.2 (2), 0.9 (3).

ТАБЛИЦА 3

Максимальная температура в реакционной смеси и скорость фронта реакции

Состав	Время МА, мин	η	T_{max}, K		$V_f, cm/c$	
			Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
Ti(50) + C(50)	0	0.0	3025	2950	0.91	0.8
	150	0.2	2945	2900	1.20	1.1
	300	0.9	2905	2973	2.65	2.8
Ti(70) + C(30)	0	0.0	2512	2553	0.56	0.6
	150	0.2	2311	2323	0.75	0.7
	300	0.9	2355	2373	2.83	3.0

ратуры в волне горения с экспериментом (см. рис. 1, б).

Далее определены неизвестные параметры для оценки теплоемкости, коэффициента торможения и предэкспонента для формулы (19). Найдены оптимальные значения парамет-

ров, которые давали удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [24] (рис. 2, табл. 3, $\kappa_c = -0.1$, $\kappa_b = -0.2$, $\kappa_{k_0} = 1$, индексы "c", "b", "k₀" относятся к параметрам для определения теплоемкости, коэффициента торможения и предэкспонента соответственно).

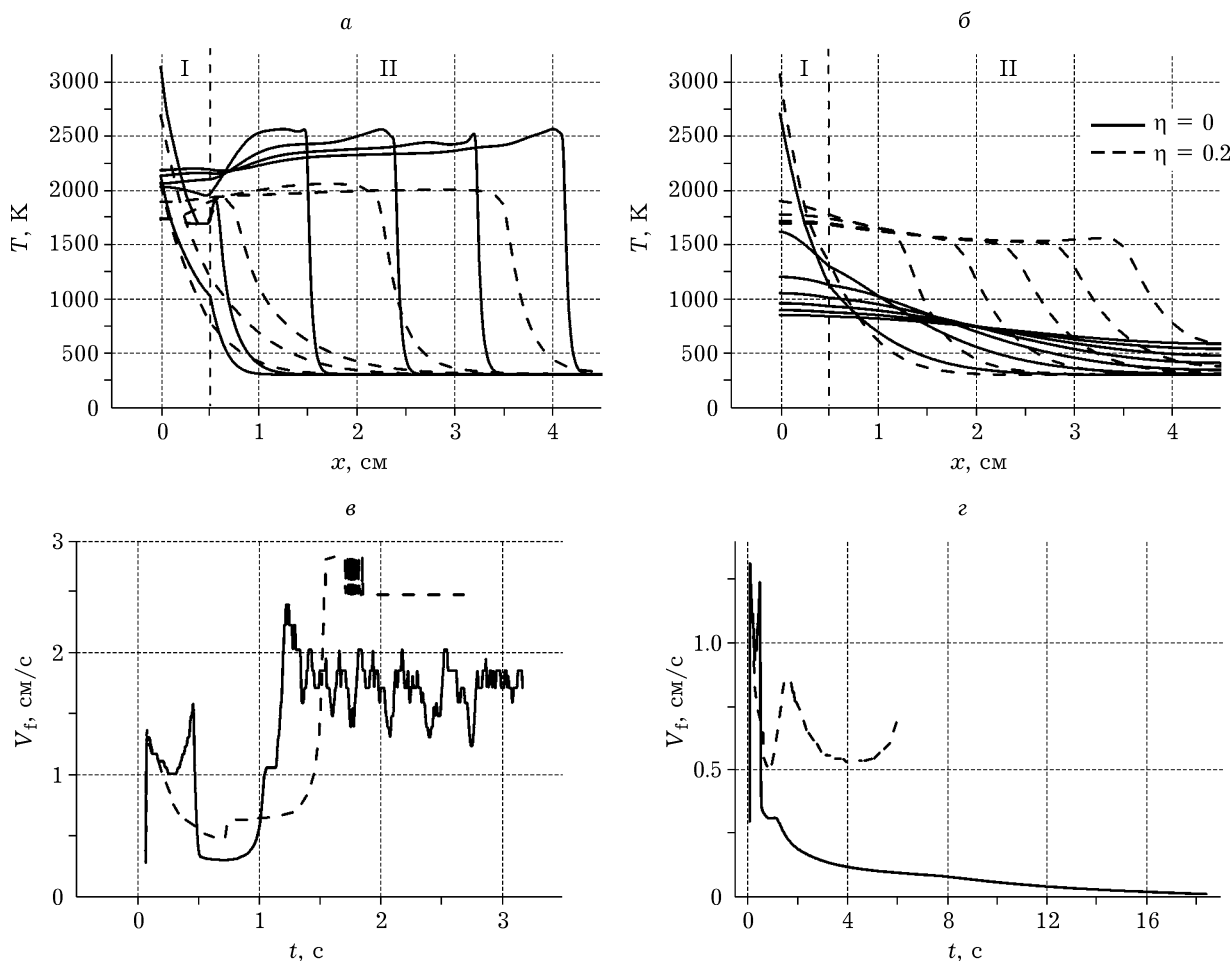


Рис. 3. Температура (а, б) и скорость фронта реакции (в, г) для неактивированного ($\eta = 0$) и активированного ($\eta = 0.2$) состава в последовательные моменты времени: $q_0 = 1.3 \text{ кВт/см}^2$; начальные концентрации компонентов в порошковой смеси: а, в - $\zeta_{01,Ti} = 84\%$, $\zeta_{02,C} = 16\%$ ($\zeta_{e,Ti} = 30\%$); б, г - $\zeta_{01,Ti} = 96\%$, $\zeta_{02,C} = 4\%$ ($\zeta_{e,Ti} = 80\%$).

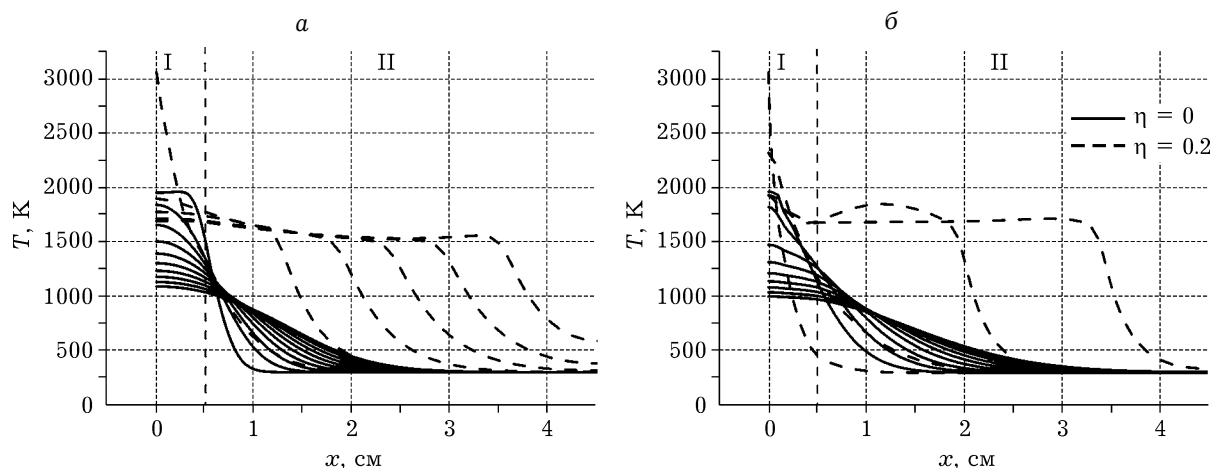


Рис. 4. Температура для неактивированного ($\eta = 0$) и активированного ($\eta = 0.2$) состава: $q_0 = 1.3 \text{ кВт/см}^2$; начальные концентрации компонентов в порошковой смеси: а - $\zeta_{01,\text{Ti}} = 81.77\%$, $\zeta_{02,\text{Si}} = 18.23\%$ ($\zeta_{e,\text{Ti}} = 70\%$); б - $\zeta_{01,\text{Ti}} = 95.4\%$, $\zeta_{02,\text{B}} = 4.6\%$ ($\zeta_{e,\text{Ti}} = 75\%$).

Найденные параметры использованы в расчетах для той же системы “титан–углерод” с массовым соотношением компонентов $\text{Ti}/\text{C} = 70 : 30$. Получено удовлетворительное согласие между экспериментальными [24] и расчетными данными (см. табл. 3).

Аналогичным образом на основе экспериментальных данных [25, 26] определены неизвестные параметры для двух других составов ($\text{Ti} + \text{Si}$, $\text{Ti} + \text{B}$).

Детальные исследования показали (см. рис. 3), что если порошковая смесь реагентов не подвергалась МА, то после инициирования волны в реакционной смеси процесс протекает в неустойчивом автоколебательном режиме. В случае активированной системы при $\eta = 0.2$ после инициирования реакции процесс синтеза протекает достаточно устойчиво и после небольших колебаний волна распространяется по реакционной смеси с постоянной скоростью. Максимальная температура в волне реакции для активированных составов ниже, а скорость распространения реакционного фронта выше по сравнению с составом без МА. Как показали экспериментальные исследования, при получении карбидов титана с избытком титана в связке методом СВС процентное содержание титана, не вступившего в реакцию, не превышало 60 % [15]. Имеется в виду теоретически рассчитанный состав титана и углерода для реакции $\text{Ti} + \text{C} = \text{TiC}$ в предположении, что реакция пройдет до конца (полу-

чится стехиометрический карбид и останется непрореагировавший Ti , $\zeta_{e,\text{Ti}} = 60\%$). Расчеты показали, что для $\eta = 0.2$ максимальное содержание непрореагировавшего титана в композите может быть увеличено до 80 %.

Для двух других составов, как показали расчеты (рис. 4), по сравнению с составами порошков без МА при $\eta = 0.2$ возможно расширение концентрационного предела горения. Для смеси $\text{Ti} + \text{Si}$ композит может образоваться в режиме горения после МА при условии $\zeta_{e,\text{Ti}} = 70\%$ (в экспериментах без МА предел составляет 40 %); для $\text{Ti} + \text{B}$ режим горения после МА может быть реализован при содержании титана в связке до 75 % (в экспериментах без МА предел составляет 60 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование модели синтеза композиционного материала в системах $\text{Ti}-\text{C}$, $\text{Ti}-\text{Si}$, $\text{Ti}-\text{B}$ с учетом торможения реакции слоем продукта и МА реакционных составов показало, что предварительная МА существенно расширяет концентрационный предел горения, способствует к уменьшению максимальной температуры в волне горения и увеличению скорости распространения реакционного фронта. На примере системы $\text{Ti} + \text{C}$ показано, что составы, подвергнутые предварительной МА, горят более устойчиво, чем без МА. Предложенная модель уже в пер-

вом приближении обладает предсказательными свойствами. Так, показано, что $\eta = 0.2$ можно получить в режиме горения композиты для системы “титан – углерод” с избытком титана $\zeta_{e,Ti} = 80\%$, для системы “титан – кремний” $\zeta_{e,Ti} = 70\%$, для системы “титан–бор” $\zeta_{e,Ti} = 75\%$.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект 17-19-01425).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Корчагин М. А., Ляхов Н. З. // Хим. физика. 2008. Т. 27, № 1. С. 73–78.
- 2 Korchagin M. A., Grigorieva T. F., Varinova A. P., Lyakhov N. Z. // Int. J. Self-Propagating High-Temp. Synth. 2000. Vol. 9, No. 3. P. 307–320.
- 3 Urakaev F. Kh., Boldyrev V. V. // Powder Technol. 2000. Vol. 107, No. 1–2. P. 93–107.
- 4 Urakaev F. Kh., Boldyrev V. V. // Powder Technol. 2000. Vol. 107, No. 3. P. 197–206.
- 5 Khina B. V. // Int. J. SHS. 2008. Vol. 17, No. 4, P. 211–217.
- 6 Mukasyan A. S., Khina B. V., Reeves R. V., Son S. F. // Chem. Eng. J. 2011. Vol. 174. P. 677–686.
- 7 Буянов Р. А., Молчанов В. В. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 3. С. 369–377.
- 8 Бутягин П. Ю. // Усп. химии. 1971. Т. 40. С. 1935.
- 9 Бутягин П. Ю., Стрелецкий А. Н. // Физика тв. тела. 2005. Т. 47, № 5. С. 830–836.
- 10 Попов В. И. // ПМТФ. 2012. Т. 53, № 6. С. 88–97.
- 11 Smolyakov V. K., Lapshin O. V., Boldyrev V. V. // Int. J. SHS. 2007. Vol. 16, No. 1. P. 1–11.
- 12 Lapshina O. V., Smolyakov V. K. // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2017. Vol. 53, No. 5. P. 548–553.
- 13 Болдырев В. В. // Усп. химии. 2006. Т. 75, № 3. С. 203–216.
- 14 Лотков А. И., Псахье С. Г., Князева А. Г., Коваль Н. Н., Коротаев А. Д., Тюменцев А. Н., Сергеев В. П., Кульков С. Н., Мейснер Л. Л., Гришков В. Н., Колубаев А. В., Иванов Ю. Ф., Овчаренко В. Е., Прибытков Г. А., Ротштейн В. П., Сивоха В. П., Зольников К. П., Коростелева Е. Н., Лапшин О. В., Овчинников С. В., Пинжин Ю. П., Савченко Н. Л., Тимкин В. Н., Коноваленко И. С., Тянь А. В. Нанотехнология поверхности. Формирование неравновесных состояний в поверхностных слоях материалов методами электронно-ионно-плазменных технологий. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 276 С.
- 15 Князева А. Г., Псахье С. Г. // Физ. мезомеханика. 2006. Т. 9, № 2. С. 49–54.
- 16 Князева А. Г., Псахье С. Г. // ПМТФ. 2009. Т. 50, № 1. С. 118–126.
- 17 Liu G., Li J., Chen K. // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2013. Vol. 39. P. 90–102.
- 18 Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. Киев: Наук. думка, 1976.
- 19 Чумаков Ю. А., Князева А. Г., Прибытков Г. А. // Хим. физика и мезоскопия. 2017. Т. 19, № 4. С. 524–537.
- 20 Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М., Бродов М. Е., Быстров М. В., Виноградов Б. В., Винокурова Л. И., Гельман Э. Б., Геппе А. П., Григорьев И. С., Гуртовой К. Г., Егоров В. С., Елецкий А. В., Зарембо Л. К., Иванов В. Ю., Ивашина В. Л., Игнатъев В. В., Имамов Р. М., Иношкин А. В., Кадобиова Н. В., Карасик И. И., Кикоин К. А., Криворучко В. А., Кулаков В. М., Лазарев С. Д., Лифшиц Т. М., Любарский Ю. Э., Марин С. В., Маслов И. А., Мейлихов Е. З., Мигачев А. И., Миронов С. А., Мусатов А. Л., Никитин Ю. П., Новицкий Л. А., Обухов А. И., Ожогин В. И., Писарев Р. В., Писаревский Ю. В., Птускин В. С., Радциг А. А., Рудаков В. П., Сумм Б. Д., Сюняев Р. А., Хлопкин М. П., Хлюстикова И. Н., Черепанов В. М., Чертов А. Г., Шапиро В. Г., Шустряков В. М., Якимов С. С., Яновский В. П. Физические величины: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 С.
- 21 Yeh C. L., Chou C. C., Hwang P. W. // High Temperature Materials and Processes. 2016. Vol. 35, No. 8. P. 769–774.
- 22 Capaldi M. J., Said A., Wood J. V. // ISIJ Int. 1997. Vol. 37, No. 2. P. 188–193.
- 23 Makucha M., Kulkaa N., Keddama M., Taktak S., Ataibisc V., Dziarskia P. // Thin Solid Films. 2017. Vol. 626. P. 25–37.
- 24 Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Cocco G., Monagheddu M., Bertolino N. and Munir Z. // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16, No. 4. P. 1074–1082.
- 25 Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Cocco G., Munir Z. A. // J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5227.
- 26 Левашов Е. А., Курбаткина В. В., Колесниченко К. В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2000. № 6. С. 61–67.

