

УДК 536.46

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ВЫЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛН ГОРЕНИЯ 2-го РОДА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Ti–C₂H₂O₄

© 2025 г. А. Г. Тарасов^{1*}, И. А. Студеникин¹¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: aleksei_tarasov@mail.ru

Поступила в редакцию 07.03.2024

После доработки 10.05.2024

Принята в печать 20.06.2024

Проведено комплексное экспериментальное исследование особенностей распространения волн горения 2-го рода на примере системы Ti–C₂H₂O₄. Определены температуры самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), скорости, тепловые эффекты, пределы горения, фазовый и химический состав продуктов. На основании полученных данных вычислены температура и глубина (полнота) превращения на поверхности горения. Обнаружено, что порошковая смесь титана со шавелевой кислотой способна гореть в широком интервале концентраций компонентов: 2–19 моль титана/моль кислоты. Выявлены два режима распространения волн горения 2-го рода: при содержании титана от 2 до 4 моль/моль шавелевой кислоты – дискретный, послойный, а при содержании титана >4 моль – фронтальный. Во всей проведенной серии экспериментов однофазными оказались лишь продукты, соответствующие составам исходных смесей 5Ti + C₂H₂O₄ и 6Ti + C₂H₂O₄. Показано, что в продуктах реакции оксалаты титана вида TiC₂O₄ и Ti₂(C₂O₄)₃ отсутствуют. Подтверждена возможность осуществления СВС в условиях, при которых скорости, температуры горения и тепловые эффекты реакции не будут симбатны между собой относительно их концентрационной зависимости.

Ключевые слова: структурная макрокинетика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, волны горения 2-го рода, оксикарбиды титана, фазы переменного состава.

DOI: 10.31857/S0207401X25020049

1. ВВЕДЕНИЕ

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) представляет собой особый режим горения, при котором самопроизвольное протекание сильной экзотермической химической реакции в смеси реагентов приводит к получению целевых конденсированных продуктов [1, 2]. Для совместного описания процессов горения и структурообразования в рамках единого научного направления была сформулирована концепция структурной макрокинетики [3]. В настоящее время она все еще дополняется как экспериментальными [1, 4–7], так и теоретическими [6, 8–10] результатами. Согласно [11], все модели горения, реализуемые в СВС, можно разбить на две группы. К моделям 1-го рода относятся те, скорость горения в которых определяется максимальной температурой горения (T_c) [1, 2, 11]; так называемые

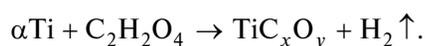
классические модели. В данных моделях постулируется, что все выделяемое при химической реакции тепло идет на прогрев реакционной смеси [2]. К моделям 2-го рода относятся те, для которых свойственно образование поверхности горения различной физико-химической [12–14] и механической природы [15, 16]. Значения температуры (T_s) и глубины (полноты) превращения (η_s) на этой поверхности соответствуют неполному превращению вещества и определяют величину скорости горения (U) [12]. Согласно [17], температура поверхности, которая разделяет зоны прогрева и реакции, определяется тем, что тепловой поток из зоны реакции внутри нее достигает максимального значения. Особо отметим, что по определению величина теплового потока из зоны реакции обратно пропорциональна площади поверхности. В этой связи в волнах горения 2-го рода не все тепло от химической реакции идет на прогрев ре-

акционной смеси. Остающееся в зоне химических реакций тепло (без учета внешнего теплоотвода) интенсифицирует взаимодействие компонентов или, например, полностью расходуется на плавление продукта [18]. Процессы, происходящие в этой зоне, на скорость горения не влияют.

Опыт применения СВС показывает, что в одной и той же системе в зависимости от конкретных физических условий и независимо от природы реагентов (неорганическая, органическая), может быть реализована волна горения как 1-го, так и 2-го рода (см. [18, 19]). Особенностью распространения волн 2-го рода является, в частности, тот факт, что такие макропараметры процесса, как скорости U , температуры горения T_c и теплоты сгорания $Q_c \equiv -\Delta H_r$ (при $P = \text{const}$) могут быть несимбатны относительно их концентрационной зависимости (из-за образования поверхности горения). Например, один и тот же состав может сгорать с меньшей скоростью, но с большей температурой горения [14], либо температура горения будет оставаться постоянной, а скорость расти [18]. Однако в современных обзорах экспериментальных работ [20, 21], в формуле для скорости горения волн 2-го рода имеется отождествление: $Q \equiv -\Delta H_r$ и $T_s \equiv T_c$. Отметим, что далее величина T_c , в свою очередь, согласно, например, [20, 21], принимается равной адиабатической температуре (T_{ad}) и, соответственно, определяется равенством полной энтальпии продуктов реакции полной энтальпии исходных компонентов [22]. В этой связи равенство $T_s \equiv T_c \equiv T_{ad}$ для волн 2-го рода фактически отождествляет их с волнами 1-го рода (!). Это неправомерное отождествление проявляется главным образом в виде “аномальных” для классических волн зависимостей. Например, соответствие большей “ U ” меньшей “ T_c ” (см., например, работы [6, 13, 14]) или увеличение “ U ” при уменьшении диаметра D образца [23–25].

Обзор научной литературы показал, что отсутствуют комплексные экспериментальные работы по исследованию волн горения 2-го рода в конденсированных средах. В этой связи авторами было проведено комплексное экспериментальное исследование по выявлению особенностей их распространения. Полученные в результате работы данные позволили как определить общепринятые характеристики (T_s и η_s) процесса, так и сопоставить их с теоретическими представлениями.

Целью данной работы было экспериментальное осуществление СВС в гибридной (органонеорганической) системе в условиях, при которых скорости U , температуры T_c и теплоты сгорания Q_c составов не будут симбатны относительно их концентрационной зависимости. Основная задача работы заключалась в экспериментальном выявлении основных макропараметров СВС при распространении волн горения 2-го рода в конденсированных средах. Для целенаправленного формирования поверхности горения и, соответственно, волны 2-го рода были использованы порошковые реагенты с сильно различающимися температурами плавления (T_m). Отметим, что данный способ воздействия на процесс использовался нами ранее [14], и, по-видимому, для целенаправленной организации распространения волн 2-го рода в гибридных системах он является наиболее типичным. Для экспериментов были выбраны порошковые смеси, получаемые по схеме



Здесь α – количество молей (мольная доля) титана в смеси. Согласно имеющимся в литературе данным оксикариды титана представляют собой фазы переменного состава с широкой областью гомогенности [26]. Ранее, в работе [27], были определены тепловые эффекты при горении для составов с содержанием титана 3, 6 и 12 моль/моль щавелевой кислоты. Максимальный тепловой эффект (на 1 моль титана) соответствовал составу $3\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Подчеркнем, что состав стехиометрической смеси следующий: $6\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Данные о макрокинетических параметрах и особенности СВС в работе [27] не рассматривались.

С практической точки зрения материалы из оксикаридов титана обладают целым спектром полезных эксплуатационных характеристик [28]. Так, высокая твердость данных материалов делает их пригодными для использования, например, в качестве износостойких покрытий [29], а термоэлектрохимические свойства – в качестве катализаторов [30].

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для приготовления реакционной смеси использовали порошки титана марки ПТОМ ($T_m = 1939 \text{ K}$ [31]) и щавелевую кислоту марки “имп” (CAS № 144-62-7, $T_m = 465 \text{ K}$ [32]). Экспе-

рименты по горению проводили в среде аргона 1-го сорта в установке, описанной в работе [14]. Для опытов исследуемую смесь массой (9.00 ± 0.01) г засыпали в вертикально установленную кварцевую пробирку с внутренним диаметром 16.5 мм (высота образцов насыпной плотности была от 30 до 45 мм) на подложку из стальной сетки и слоя Al_2O_3 (корунд) высотой 15 мм с размером частиц более 0.5 мм. К отверстию в дне пробирки была припаяна трубка с внутренним диаметром 4 мм. Подложка из Al_2O_3 и стальной сетки обладала высокой газопроницаемостью и предотвращала просыпание исследуемой шихты вниз. Пробирку с исследуемой смесью помещали внутрь реакционной камеры с прозрачными окнами. Далее в реакционную камеру непрерывно подавался аргон из баллона при давлении 0.13 МПа. При этом давление газа в самой камере снижалось до атмосферного за счет стока части газа в окружающую среду через штуцер. Таким образом, давление в камере поддерживалось равным 0.1 МПа. Инициирование процесса горения осуществляли с верхнего торца засыпки за счет нагрева электроспирали. В процессе распространения волны горения проводились видеосъемка и измерения температуры внутри смеси и давления в трубке под нижним торцом образца. Данные с цифровой видеокамеры FDR-AX700 производства компании Sony (Japan) с частотой съемки 100 кадр/с, датчика давления МС3000 и показания вольфрам-рениевой термопары записывали в память компьютера.

Содержание титана в конденсированных продуктах реакции определяли дифференциальным спектрофотометрическим методом, основанным на образовании в кислых растворах комплексного соединения титана с диантипирилметаном марки ЧДА, окрашенного в золотисто-желтый цвет. Анализ содержания кислорода, водорода и углерода (общего) проводили методом восстановительного плавления образца в средах аргона (для определения кислорода и водорода) или кислорода (для определения углерода).

Фазовый состав синтезированных продуктов определяли с помощью дифрактометра ДРОН-3М (ИЦ “Буревестник”, Санкт-Петербург, Россия) с $Cu(K\alpha)$ -излучением. Для этого пробу отбирали из центральной части сгоревшего образца и перетирали до порошкообразного состояния в агатовой ступке. Съемку дифрактограмм проводили

на медном аноде в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ с шагом 0.02° . Процесс обработки данных проводили с использованием стандартных пакетов программ “Буревестник” для дифрактометра (ИЦ “Буревестник”, Санкт-Петербург, Россия). Поиск и идентификация кристаллических фаз осуществлялись по базе порошковых данных ICDD PDF-2. Оценку количества каждой фазы в составе продукта проводили, исходя из предположения о пропорциональности между количеством данной фазы и величиной интенсивности ее характеристического пика на рентгенограмме продукта.

Морфологию продукта изучали при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Ultra plus на базе Ultra 55 производства компании Carl Zeiss (Germany). Для проявления фазового контраста [33] образцов были использованы различные детекторы. Для получения информации о структуре поверхности образца был использован детектор SE2 (Everhart-Thornley secondary electron detector) [34]. Для получения информации о составе образца применялся детектор отраженных электронов AsB (Four-quadrant backscattered electron detector) [34]. Отметим, что, согласно [33], отраженные электроны генерируются с большей глубины по сравнению со вторичными. При использовании детектора AsB количество отраженных электронов, фиксируемое детектором, зависит от состава образца: чем выше атомный номер элемента, тем выше вероятность упругого взаимодействия электрона с оболочкой атома. В этой связи на изображениях, полученных с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), участки с высокой концентрацией тяжелого элемента будут светлее по сравнению с участками, содержащими больше легкого элемента [33, 34].

Для определения теплового эффекта реакций использовался калориметр БКС-3 [35]. Начальное давление в камере сгорания составляло 0.1 МПа, среда – аргон 1-го сорта, масса навески – (3 ± 0.01) г. Опыты проводили согласно принятой методике [35, 36]. Существенным изменением процедуры, по сравнению с используемой в [35, 36], было сжигание составов внутри камеры в точно таких же кварцевых формах (см. выше), что и в серии экспериментов по горению. Зажигание исследуемого состава производилось вольфрамо-

вой спиралью через промежуточную термитную шихту состава $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$ с навеской (0.25 ± 0.001) г. При вычислении теплового эффекта реакции учитывался вклад тепла от спирали и термита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты по горению составов

В результате проведенных опытов было установлено, что система $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ способна к горению в среде аргона в широком диапазоне концентрации – при содержании титана от 2 до 19 моль/моль кислоты. В диапазоне концентраций титана от 2 до 4 моль/моль кислоты на виде-

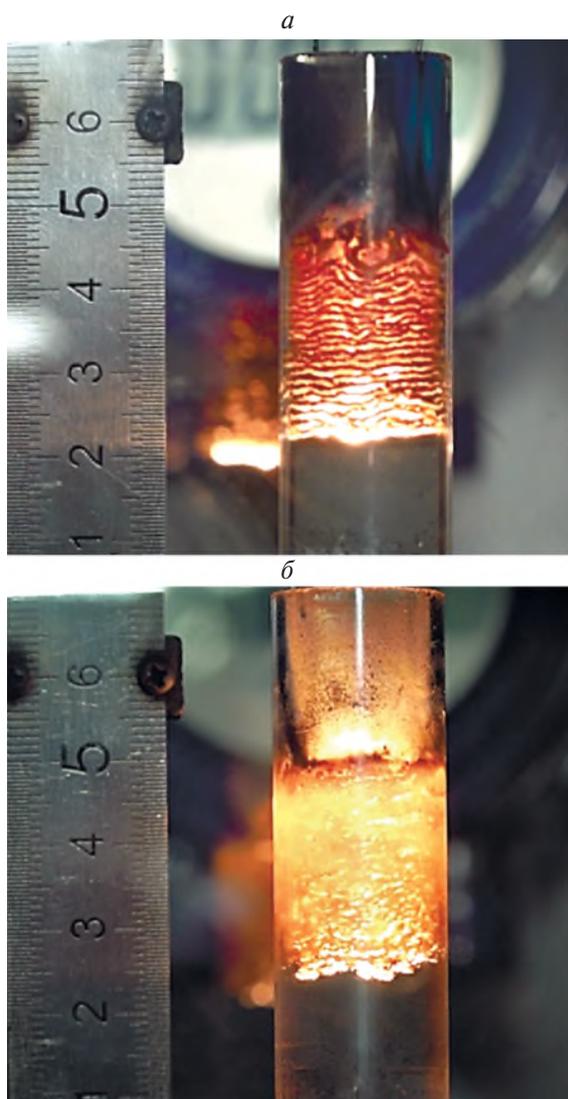


Рис. 1. Фотографии процессов горения смеси в различных режимах: *a* – дискретный послойный режим I. Смесь $2\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$; *b* – фронтальный режим II, смесь $6\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

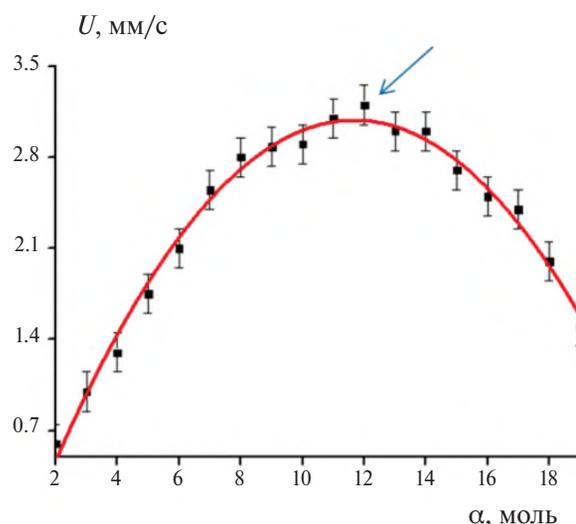


Рис. 2. Зависимость скорости горения U от отношения мольных долей исходных реагентов $\alpha = [\text{Ti}]/[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]$. Стрелкой отмечено максимальное значение параметра.

озаписях процесса горения наблюдался дискретный, послойный, сочетающий в себе черты как спиновое, так и автоколебательного [37] режим горения (см. рис 1*a*). При концентрации титана >4 моль горение происходило в стационарном фронтальном режиме (см. рис. 1*b*). Типичные фотографии процессов горения для этих режимов представлены на рис. 1. Как видно из этого рисунка, газовая среда вокруг образца в процессе СВС остается оптически прозрачной (не задымляется). Во всей серии экспериментов изменение давления в процессе горения на нижнем торце образца было $<3 \cdot 10^{-4}$ МПа.

Обработка и анализ видеозаписей позволили определить скорость горения. Зависимость скорости горения от состава смеси представлена на рис. 2. Как видно из этого рисунка, зависимость скорости горения от состава смеси имеет максимум для состава $12\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ($U = 3.2$ мм/с). Данное значение отмечено стрелкой на рис. 2.

Зависимость температуры горения от состава представлены на рис. 3. Момент достижения поверхностью горения термопары определяли по времени, отвечающему точке перегиба (\bullet) профиля $T(\tau)$; см. вставку на рис. 3. Для этого, согласно общепринятым представлениям (см., например, методические указания [38]), температурный профиль дифференцировали по времени с целью нахождения максимального значения первой производной (или нуля второй). Далее рассматривался смежный с этим значением участок. Так,

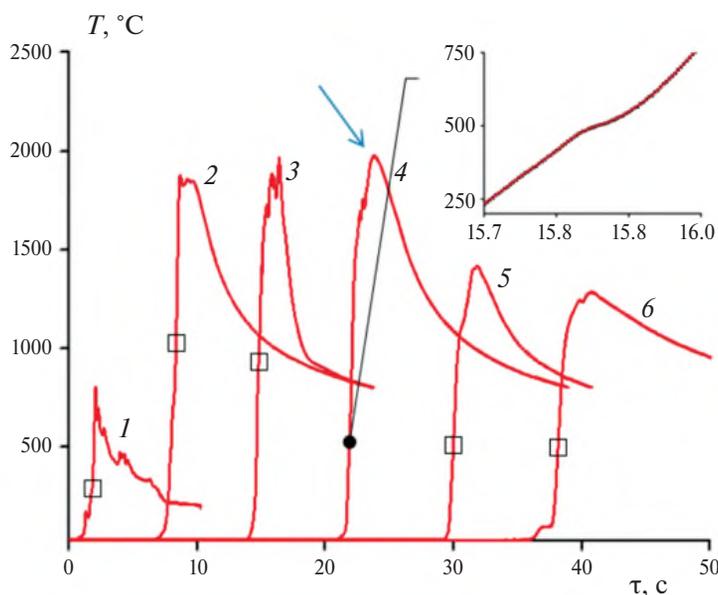


Рис. 3. Зависимость температуры T от времени τ при различном отношении мольных долей исходных реагентов $[\text{Ti}]/[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]$. Кривые 1–6 соответствуют содержанию титана в исходной смеси, равному 3, 6, 9, 12, 15 и 18 моль соответственно. Стрелкой отмечено максимальное значение параметра. Квадратами обозначены области достижения поверхностью горения термпар (T_s).

если максимальное значение первой производной соседствовало с близкими к нему значениями (“колоколообразная” кривая), то соответствующие этим производным минимальные и максимальные температуры выбирались в качестве границ области фазового перехода. Если максимальное значение первой производной соседствовало с локальным минимумом, то в этом случае значение T_s принималось равным соответствующему минимуму, а в качестве границ перехода выступали сопутствующие смежным вершинам температуры.

Как видно из рис. 3, для всех составов значения T_s оказались выше температуры плавления одного из реагентов, что в свою очередь означает достижение необходимых условий для осуществления химической реакции, так как снимаются диффузионные ограничения на перемешивание реагентов. Вероятнее всего, на начальном этапе при $T = T_m(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$ растекание кислоты сопровождается экзотермической реакцией на поверхности частиц (агломератов) титана, что в свою очередь приводит к появлению дополнительного источника тепла, так называемой реакционной диффузии.

В результате значения T_s , обнаруживаемые в опыте, оказываются больше $T_m(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)$. Кроме того, значения температуры поверхности находятся в интервале $T_0 < T_s < T_c$, что согласуется с об-

щепринятыми представлениями о распространении волн 2-го рода в порошковых системах [12] и противоречит приведенным в работах [20, 21] данным по $T_s \equiv T_c$. Отметим, что полученные значения T_s находятся в полном согласии с макрокинетическими представлениями о распространении волн горения в процессе СВС: при начальной температуре реакционной смеси не способны к быстрому полному самоперемешиванию на молекулярном уровне с образованием конденсированных продуктов (см., например, работу [15]). С другой стороны, так как T_s явно меньше T_c , то применять классические модели для трактовки полученных результатов нецелесообразно. Помимо этого, значения T_s также находятся в соответствии с хорошо известным для порошковых систем эффектом Хедвалла (Hedvall effect), что явно указывает на распространение волн именно 2-го рода.

Представленная на рис. 3 зависимость температуры горения T_c от состава смеси имеет максимум для состава $12\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, равный 1980°C (см. кривую 4 на рис. 3). Однако сопоставление между собой данных, представленных на рис. 2 и 3, свидетельствует о том, что они не являются симбатными относительно их концентрационной зависимости. В частности, для составов $6\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (стехиометрический состав) и $15\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ скорости горения равны 2.0 и 2.7 мм/с (см. рис. 2),

а температуры горения 1860 и 1417 °С (см. рис. 3, кривые 2, 5) соответственно. То есть большей скорости сгорания соответствует меньшая температура горения. Отметим, что данный факт указывает на распространение волн именно 2-го рода. При этом особо подчеркнем, что оба рассмотренных выше состава сгорают в режиме II (см. рис. 1б), а избыточный титан (при его содержании >6 моль) в составе смеси по сути представляет собой лишь тепловой балласт. В этой связи попытка трактовки подобного результата с позиции классических представлений о волнах горения является затруднительной, так как они требуют симбатного поведения скорости и температуры горения.

По внешнему виду во всей серии экспериментов конденсированными продуктами реакций были пористые спеки. Изменений геометрических размеров сгоревших образцов по сравнению с исходными засыпками не наблюдалось. Это (вместе с фактом незначительного дымоудаления) свидетельствует о взаимодействии компонентов реакционной смеси в процессе СВС преимущественно в конденсированном состоянии.

Химический анализ конденсированных продуктов

По данным химического анализа, представленным на рис. 4, основными элементами в составе твердых продуктов являются титан, кислород и углерод. В образцах, синтезированных из составов с содержанием титана <15 моль, количество водорода было менее 0.08 мас.%. Эти данные находятся в хорошем согласии с приведенными в работе [27]: при содержании титана в смеси 3, 6 и 12 моль/моль щавелевой кислоты водород во всех образцах отсутствует. Для составов с содержанием титана >15 моль, содержание водорода было равно 0.17 мас.%. При этом следует особо отметить, что согласно, например, [39] образцы, в составе которых присутствуют титан, кислород и углерод, в принципе, могут соответствовать не только, например, карбидам с оксидами (или оксикарбидам), но и оксалатам титана. В этой связи была проведена проверка на содержание оксалатов посредством наличия/отсутствия растворимости продуктов в дистиллированной воде. Опыты проводили при комнатной температуре. Образцы выдерживались в воде в течение 24 ч. Объем дистиллированной воды был равен 100 мл. Масса измельченного до

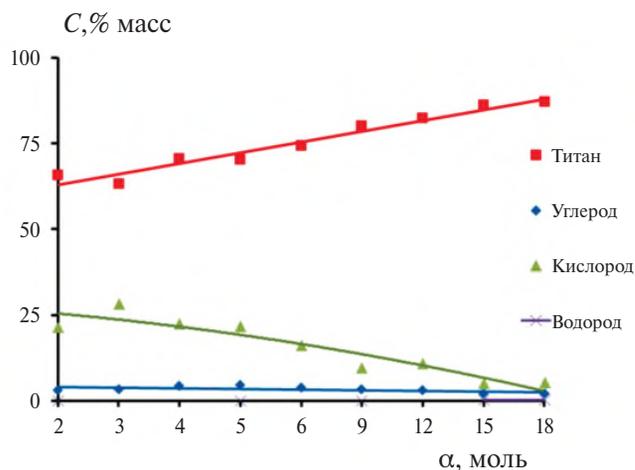


Рис. 4. Зависимость химического состава продуктов (C) от отношения мольных долей исходных реагентов $\alpha = [Ti]/[C_2H_2O_4]$.

порошкообразного состояния продукта составляла 1.0 г. Для каждого синтезированного образца число проб было не менее трех. Во всех случаях на дно выпадал нерастворимый осадок. Кроме того, так как одним из компонентов смеси была щавелевая кислота, то для оценки величины недогорания в процессе СВС были проведены опыты по определению pH водных экстрактов. Было установлено, что отклонение в значении pH водных экстрактов было незначительно. Через сутки, максимальное отклонение во всей серии опытов от pH контрольного образца с дистиллированной водой не превышало ± 0.9 . Измерение pH производили с помощью электронного pH-метра для водных растворов (чувствительность прибора – 0.01).

Из сопоставления данных о растворимости образцов с данными из монографии [39] следует, что образование оксалатов титана вида TiC_2O_4 и $Ti_2(C_2O_4)_3$ в процессе горения не происходит. Так как согласно [39] данные оксалаты двух- и трехвалентного титана хорошо растворимы в воде.

Исследование фазового состава продуктов

Зависимость содержания фаз в продуктах реакции от отношения мольных долей исходных реагентов представлена на рис. 5. Для построения рисунка были использованы характеристические пики – кубической плоскость [200], гексагональной – [101], ромбоэдрической – [104] и тетрагональной сингоний – [101]. Гексагональная решетка – твердый раствор $TiO_{0.3}$, пространственная группа $R\bar{6}(3)/m\bar{m}c$; ромбоэдрическая – твердый раствор Ti_2O_3 , пространственная группа $R/3c$;

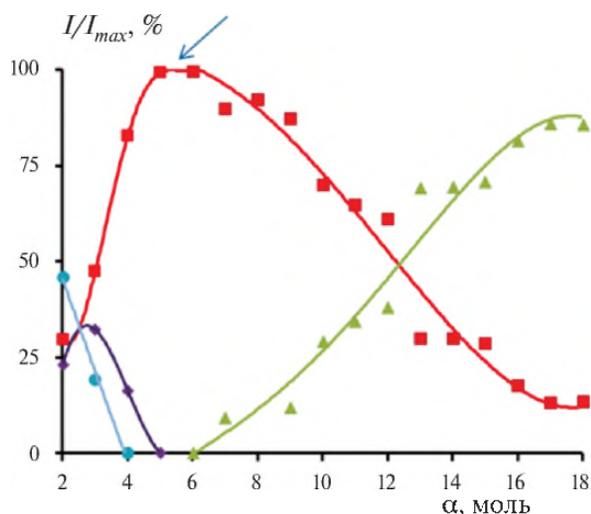


Рис. 5. Зависимость содержания фаз в продуктах реакции (I/I_{max}) от отношения мольных долей исходных реагентов $\alpha = [Ti]/[C_2H_2O_4]$. На рисунке стрелкой отмечено максимальное значение параметра. Квадратами обозначена относительная интенсивность характеристических пиков кубической сингонии — [плоскость 200]; треугольником — гексагональной, [101]; ромбом — ромбоэдрической, [104]; кругами — тетрагональной, [101].

тетрагональная — анастаз TiO_2 , пространственная группа $I4(1)/amd$. По оси ординат — величина относительной интенсивности характеристического пика фазы на рентгенограмме продукта (I/I_{max}). Как видно из рис. 5, во всей проведенной серии экспериментов однофазными являются продукты, соответствующие составам исходных смесей $5Ti + C_2H_2O_4$ и $6Ti + C_2H_2O_4$ (стехиометрический состав). В их составе присутствует только одна фаза кубической модификации типа NaCl (группа $Fm-3m$) с периодом решетки $a = 4.2513$ и 4.2463 \AA для составов с содержанием титана, равным 5 и 6 моль соответственно. Дополнительно для продукта, полученного из смеси $5Ti + C_2H_2O_4$, типичный вид СЭМ-изображений представлен на рис. 6. Как видно из этого рисунка, элементы в исследуемом образце распределены равномерно и образуют одну фазу. Отметим, что аналогичное распределение элементов на СЭМ-изображениях было получено и для продуктов реакции $6Ti + C_2H_2O_4$. Все остальные продукты реакций были многофазными.

Определение теплот сгорания составов

Зависимость теплового эффекта от состава смеси представлена на рис. 7. Подчеркнем, что во всей серии экспериментов, согласно данным

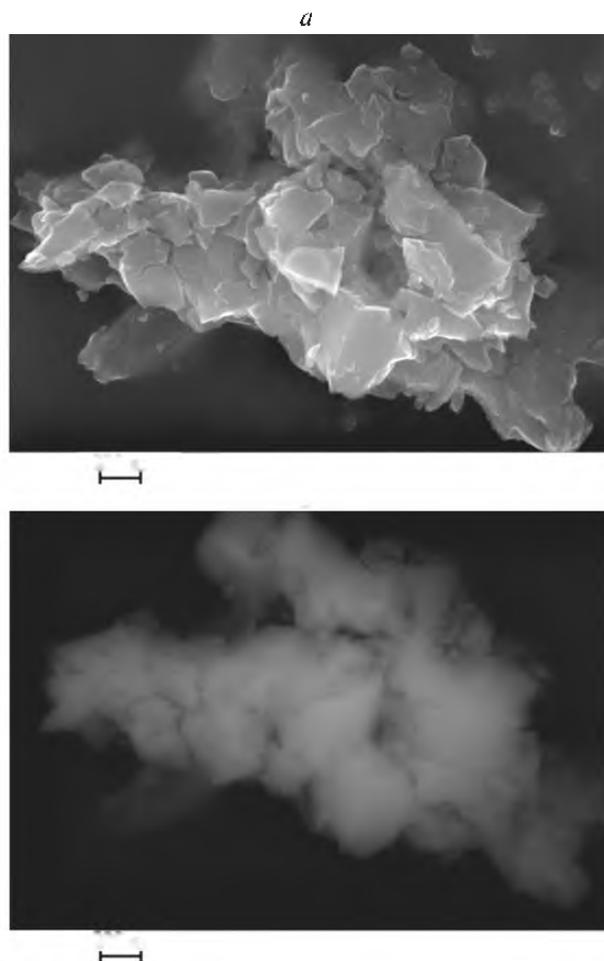


Рис. 6. Представлены СЭМ-изображения образца, полученного из продуктов горения смеси $5Ti + C_2H_2O_4$: а — детектор вторичных электронов (SE, InLens); б — детектор обратно рассеянных (отраженных) электронов (AsB).

рентгенофазового анализа, для одинаковых составов исходных смесей количественный и качественный составы продуктов были идентичны независимо от того, были ли они получены при сжигании в камере БКС-3 или в реакционной ячейке. Кроме того, после сгорания для всех образцов в составе газовой фазы с помощью анализатора АВП-02 было установлено присутствие водорода. Как видно из рис. 5, на зависимости для состава $4Ti + C_2H_2O_4$ имеется максимум (он отмечен стрелкой). Тепловой эффект реакции $Q_c = (3725 \pm 34) \text{ Дж/г}$. Сопоставление полученных в этой работе данных с данными из работы [27], свидетельствует об удовлетворительном согласии результатов. Отметим, что приведенные ниже значения, как и в работе [27], приведены в расчете на 1 моль титана. Тепловые эффекты для составов $3Ti + C_2H_2O_4$ и $12Ti + C_2H_2O_4$ равны со-

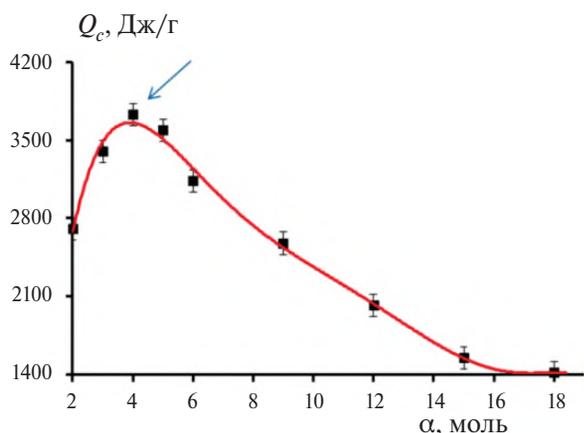


Рис. 7. Зависимость теплоты сгорания Q_c от отношения мольных долей исходных реагентов $\alpha = [\text{Ti}]/[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]$. Стрелкой отмечено максимальное значение параметра.

ответственно 264 и 112 кДж/моль, а в работе [27] – (194.4 ± 4) кДж/моль и (129 ± 4) кДж/моль, на 1 моль Ti. Отдельно выделим значение теплового эффекта стехиометрической реакции, приводящей к образованию однофазного продукта: $6\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Он равен (3135 ± 46) Дж/г. Отметим, что полученное для него в данной работе значение (≈ 200 кДж/моль Ti) удовлетворительно согласуется с полученным в работе [27]: (177 ± 2) кДж/моль. При этом подчеркнем, что согласно [27] химический состав продукта соответствовал формуле $\text{TiC}_{0.13}\text{O}_{0.53}$, а синтезированный в данной работе состав соответствует формуле $\text{TiC}_{0.2}\text{O}_{0.64}$. Вероятно, большее значение теплового эффекта, полученного в данной работе, обусловлено большим по сравнению с приведенным в [27] содержанием углерода и кислорода в составе продукта.

Просуммируем полученные в работе результаты: был осуществлен СВС в гибридной (органонеорганической) системе в условиях, при которых скорости U , температуры T_c и теплоты сгорания Q_c составов несимбатны относительно их концентрационной зависимости. В частности, максимальная скорость и температура горения соответствовали составу $12\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, а максимальный тепловой – составу $4\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Кроме того, оказалось, что стехиометрический состав $6\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ по сравнению с $15\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ сгорал с меньшей скоростью, но при более высокой температуре. Данные результаты однозначно указывают на реализацию в исследуемой системе именно волн горения 2-го рода и подтверждают

описанные в работе [12] особенности их распространения.

Проведем согласно [12] расчет полноты (глубины) превращения на поверхности горения η_s :

$$\eta_s = \frac{C_{\text{исх}}(T_s - T_0)}{Q_c + (C_{\text{исх}} - C_{\text{прод}})(T_s - T_0)},$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{прод}}$ – средняя теплоемкость исходных веществ и продуктов; T_0 , T_s – температура начальная и поверхности горения (см. рис. 3); Q_c – тепловой эффект реакции (см. рис. 7). При расчете вклад в теплоемкость от газовых компонент не учитывался. Для расчетов были использованы следующие значения справочных данных: $C_{\text{прод}} = 0.85$, $C_{\text{Ti}} = 0.52$, $C_{\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4} = 1.2$ Дж/г·град [31, 40], $T_0 = 25$ °С. Зависимость полноты превращения от мольных долей исходных реагентов, представлена на рис. 8. Как видно из этого рисунка расчетная зависимость находится в соответствии с теоретическими представлениями о волнах 2-го рода ($0 < \eta_s < 1$), что подтверждает их применимость для анализа механизма горения. Отметим, что вычисленная зависимость находится в соответствии с представленными на рис. 2 и 3 данными, а также коррелирует с рис. 5.

Сопоставление значений глубины и температуры на поверхности горения (см. рис. 3, 8) свидетельствует о том, что во всей серии экспериментов в зоне химической реакции происходит взаимодействие между жидко-газообразной щавелевой кислотой и твердым титаном (ведущая стадия) до конечной глубины превращения продуктов реакции.

ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное экспериментальное исследование особенностей распространения волн горения 2-го рода в системе $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. Определены температуры, скорости, тепловые эффекты, пределы горения, фазовый и химический состав продуктов.

2. Обнаружены два режима распространения волн горения 2-го рода: при содержании титана от 2 до 4 моль/моль щавелевой кислоты – дискретный послойный, а при содержании титана >4 моль – фронтальный.

3. Установлено, что во всей проведенной серии экспериментов однофазными оказались лишь

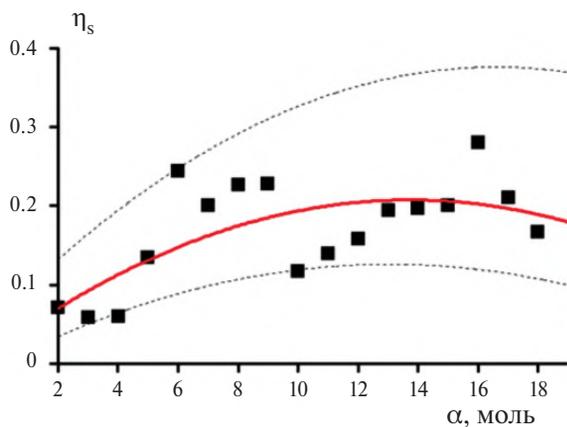


Рис. 8. Зависимость полноты превращения на поверхности горения (η_s) от отношения мольных долей исходных реагентов $\alpha = [\text{Ti}]/[\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4]$. Штриховыми линиями обозначены значения η_s при $T_s = T$ начала и окончания температурного интервала фазового перехода.

оксикарбиды титана, соответствующие составам исходных смесей $5\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ и $6\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

4. Показано отсутствие в продуктах реакции оксалатов титана вида TiC_2O_4 и $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$.

5. Экспериментально подтверждена возможность осуществления в гибридной (органо-неорганической) системе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в условиях, при которых скорости, температуры горения и тепловые эффект реакции не будут симбатны относительно их концентрационной зависимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for Material Synthesis. Boca Raton: CRC Press, 2014. <https://doi.org/10.1201/b17842>
- Merzhanov A.G., Khaikin, B.I. // Prog. Energy Combust. Sci. 1988. V. 14. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(88\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0360-1285(88)90006-8)
- Merzhanov A.G., Rogachev A.S. // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. № 7. P.941.
- Prokofev V.G., Khudyakova T.I. // IOP Conf. Ser.: J. Phys. 2018. V. 1115. Issue 4. P. 3. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042032>
- Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Mukasyan A.S. // Adv. Sci. Technol. 2014. V. 88. P. 85. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.88.85>
- Сеплярский Б.С., Кочетков Р.А., Лусина Т.Г. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 9. С. 11; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23090108>
- Zuwei Xu, Haibo Zhao, Yijie Wei et al. // Combust. and Flame. 2015. V. 162. P. 3030. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.05.006>
- Кришеник П.М., Костин С.В., Рогачев С.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 73. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030086>
- Беляев А.А., Ермолаев Б.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 8. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23080034>
- Кочетов Н.А., Сеплярский Б.С. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 23. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23030081>
- Merzhanov A.G. // Combust. and Flame. 1969. V. 13. № 2. P. 143. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(69\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(69)90045-5)
- Мержанов А.Г. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. № 6. С. 1130.
- Иванов В.Г., Леонов С.Н., Гаврилюк О.В. и др. // Физика горения и взрыва. 1994. № 5. С. 54.
- Tarasov A.G., Studenikin I.A. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 2022. V. 31. № 3, P. 154. <https://doi.org/10.3103/S1061386222030086>
- Klimchuk E.G., Tarasov A.G. // Combust. and Flame. 2018. V. 191. P. 496. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.02.017p>
- Tarasov A.G., Klimchuk E.G. // Proc. Intern. sci. conf. "Modern chemical physics at the intersection of physics, chemistry, and biology". Chernogolovka, Russia: FRC RCP MC RAS, 2021. P. 90.
- Мержанов А.Г. Твердопламенное горение. Черно-головка: ИСМАН, 2000.
- Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов. А.Г. // Физика горения и взрыва. 1976. № 5. С. 703.
- Климчук Е.Г., Аветисян Г.М., Минасян и др. // Изв. РАН. Сер хим. 1999. Т. 12. С. 2271.
- Mukasyan A.S., Shuck C.E. // Intern. J. Self-Propag. High-Temp. 2017. № 26. P. 145; <https://doi.org/10.3103/S1061386217030049>.
- Shuck C.E., Mukasyan A.S. Kinetics of Heterogeneous Self-Propagating High-Temperature Reactions. London: Advanced Chemical Kinetics, 2017. <https://doi.org/10.5772/intechopen.70560>
- Мержанов А.Г., Китаин М.М., Гольшлегер У.И. и др. // Докл. АН. СССР. 1977. Т. 237. № 2. С. 391.
- Филоненко А.К., Бунин В.А., Вершинников В.И. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 2. С. 260.
- Пonomarev M.A., Щербаков В.А., Штейнберг А.С. // Докл. АН. СССР. 1995. Т. 340. № 5. С. 642.
- Seplyarskii B.S., Vadchenko S.G. // Dokl. Phys. Chem. 2004. V. 398. P. 203. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000041487.87644.26>
- Алямовский С.И., Зайнулин Ю.Г., Швейкин Г.П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA под-групп. М: Наука, 1981.
- Перов Э.И., Новоженев В.А. // Химия растит. сырья. 1997. № 1. С.29.
- Miller D., Abul A., Delpouve H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2016. P. 1.

- <https://doi.org/10.1039/C6TA00042H>.
29. *Chappe J.M., Fernandes A.C., Moura C. et al.* // Surf. Coat. Tech. 2012. № 206. P. 2525.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.005>
30. *Huang K., Li Y., Xing Y.* // J.Mater.Res. 2013. V. 28. P.454.
<https://doi.org/10.1557/jmr.2012.353>
31. *Chase M.W., Jr.* NIST–JANAF thermochemical tables. 4-th ed. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998.
32. *Wilhoit R.C., Shiao D.* // J. Chem. Eng. Data. 1964. V. 9. № 4. P. 595.
<https://doi.org/10.1021/je60023a038>
33. *Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е.* Сканирующая электронная микроскопия и рентгено-спектральный анализ неорганических материалов. М: МГУ, 2017.
34. *Goldstein J.I., Dale E. et al.* // Micros. Microanaly. 2018. V. 24. № 6. P. 768.
<https://doi.org/10.1017/S1431927618015271>
35. *Машинов Л.Б.* // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 9. С. 48.
36. *Mashkinov L.B.* // Researchgate. 2015.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2316.4001>
37. *Шкадинский К.Г., Хайкин Б.И., Мержанов А.Г.* // Физика горения и взрыва. 1971. № 1. С.19.
38. *Королев Д.В., Суворов К.А., Шалин С.Г.* Получение и обработка температурного профиля волны горения. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2004.
39. *Лучинский Г.П.* Химия титана. М: Химия, 1971.
40. *Domalski E.S., Hearing E.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 3. P.524.
<https://doi.org/10.1063/1.555985>

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE FEATURES OF PROPAGATION OF THE SECOND KIND COMBUSTION WAVES IN CONDENSED MATTER USING THE EXAMPLE OF $\text{Ti-C}_2\text{H}_2\text{O}_4$

A. G. Tarasov*, I. A. Studenikin

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

*E-mail: aleksei_tarasov@mail.ru

For the first time, an experimental study was conducted on the propagation features of 2nd kind combustion waves using the $\text{Ti-C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ system as an example. SH-synthesis temperatures, velocities, thermal effects, combustion limits, phase and chemical composition of products are determined. The temperature and depth of transformations at the combustion surface were calculated based on the obtained data. It was discovered that a mixture of titanium and oxalic acid can combust over a wide range of component concentrations: from 2 to 19 moles of titanium per mole of acid. Two modes of combustion waves of the 2nd kind have been identified: with a titanium content of 2 to 4 mol per mole of oxalic acid - discrete layer-by-layer, and with a titanium content >4 mol – frontal. In the entire series of experiments carried out with single-phase products, the corresponding composition of the initial mixtures was only $5\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ and $6\text{Ti} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. The absence of titanium oxalates of the type TiC_2O_4 and $\text{Ti}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in the products was shown. The possibility of carrying out the SH-synthesis under conditions where the rates, combustion temperatures and thermal effects of the reaction are not symbiotic in their concentration dependence has been experimentally confirmed.

Keywords: structural macrokinetics, self-propagating high temperature synthesis, SHS, combustion waves of the second kind, titanium oxycarbides, phases of variable composition.

REFERENCES

1. A.S. Rogachev, A.S. Mukasyan. Combustion for Material Synthesis, Boca Raton. CRC Press. (2014). <https://doi.org/10.1201/b17842>
2. A.G. Merzhanov, B.I. Khaikin. Prog. Energy Combust. Sci. **14** (1988). [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(88\)90006-8](https://doi.org/10.1016/0360-1285(88)90006-8)
3. A.G. Merzhanov, A.S. Rogachev. Pure and Appl. Chem. **64**, 7. (1992).
4. V.G. Prokof'ev, T.I. Khudyakova. J. Phys. Conf. Ser. **1115**, 4 (2018). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042032>
5. A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, A.S. Mukasyan. Adv. in Sci. and Technol. **88** (2014). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.88.85>
6. B.S. Seplyarskii, R.A. Kochetkov, T.G. Lisina et al. Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 5 (2023). <https://doi.org/10.1134/S199079312305010X>.
7. X. Zuwei, Z. Haibo, W. Yijie et al. Combust. and Flame. **162**, 8 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.05.006>
8. P.M. Krishenik, S.V. Kostin, S.A. Rogachev. Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 5 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123050044>
9. A.A. Belyaev, B.S. Ermolaev. Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 4 (2023). <https://doi.org/10.1134/S199079312304022X>
10. N.A. Kochetov, B.S. Seplyarsky. Russ. J. Phys. Chem. B. **17**, 2 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1990793123020082>
11. A.G. Merzhanov. Combust. and Flame. **13**, 2 (1969). [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(69\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0010-2180(69)90045-5)
12. A.G. Merzhanov. Dokl. Akad. Nauk SSSR. **233**, 6 (1977).
13. V.G. Ivanov, S.N. Leonov, O.V. Gavriluk et al. Combust Explos Shock Waves, **30**, (1994). <https://doi.org/10.1007/BF00755826>
14. A.G. Tarasov, I.A. Studenikin. Intern. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. **31**, 3 (2022). <https://doi.org/10.3103/S1061386222030086>
15. E.G. Klimchuk, A.G. Tarasov. Combust. Flame. **191** (2018). <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.02.017p>
16. A.G. Tarasov, E.G. Klimchuk. Proc. Intern. sci. conf. Modern chemical physics at the intersection of physics, chemistry, and biology, Chernogolovka, Russia: FRC PCP MC RAS (2021).
17. A.G. Merzhanov. Solid state combustion, Chernogolovka: ISMAN, (2000).
18. V.M. Maslov, I.P. Borovinskaya, A.G. Merzhanov. Combust Explos Shock Waves, **12**, 5 (1976). <https://doi.org/10.1007/bf00743167>
19. E.G. Klimchuk, G.M. Avetisyan, V.T. Minasyan et al. Izv. AN. Him. **12**, (1999).
20. A.S. Mukasyan, C.E. Shuck. Intern. J. Self-Propag. High-Temp. **26**, (2017). <https://doi.org/10.3103/S1061386217030049>
21. C.E. Shuck, A.S. Mukasyan. Kinetics of Heterogeneous Self-Propagating High-Temperature Reactions. London: Advanced Chemical Kinetics, (2017). <https://doi.org/10.5772/intechopen.70560>
22. A.G. Merzhanov, M.M. Kitain, U.I. Gol'shleger et al. Dokl. AN SSSR. **237**, 2 (1977).

23. A.K. Filonenko, V.A. Bunin, V.I. Vershinnikov. *Khim. fizika*. **11**, 2 (1992).
24. M.A. Ponomarev, V.A. Shherbakov, A.S. Shtejnberg. *Dokl. AN SSSR*. **340**, 5 (1995).
25. B.S. Seplyarskii, S.G. Vadchenko. *Dokl. Phys. Chem.* **398**, 203 (2004).
<https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000041487.87644.26>
26. S.I. Aljamovskij, Ju.G. Zajnulin, G.P. Shvejkin. *Oksikarbidy i oksinitridy metallov IVA i VA podgrupp*. Moskva: Nauka (1981).
27. Je.I. Perov, V.A. Novozhenov. *Zhurn. Himija rastitel'nogo syr'ja*. **1**, 1997.
28. D. Miller, A. Abul, H. Delpouve et al. *J. Mater. Chem. A*. (2016).
<https://doi.org/10.1039/C6TA00042H>
29. J.M. Chappe., A.C. Fernandes, C. Moura et al. *Surf. Coat. Tech.* **206**, (2012).
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.11.005>
30. K. Huang, Y. Li, Y. Xing. *J. Mater. Res.* **28**, 454 (2013).
<https://doi.org/10.1557/jmr.2012.353>
31. M.W. Jr. Chase. NIST–JANAF thermochemical tables. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. (1998).
32. R.C. Wilhoit and D. Shiao, *J. Chem. Eng. Data*. **9**, 4 (1964).
<https://doi.org/10.1021/je60023a038>
33. K.B. Kalmykov, N.E. Dmitrieva. *Skanirovushhaja jelektronnaja mikroskopija i rentgeno-spektral'nyj analiz neorganicheskikh materialov*. Moskva: MGU. (2017).
34. J.I. Goldstein, E. Dale et al. *Microscopy and Microanalysis*. **24**, 6 (2018).
<https://doi.org/10.1017/S1431927618015271>
35. L.B. Mashkinov. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov*. **80**, 9 (2014).
36. L.B. Mashkinov. *Researchgate*. (2015)
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2316.4001>
37. K.G. Shkadinskij, B.I. Hajkin, A.G. Merzhanov. *FGV*. **1**, 19 (1971).
38. D.V. Korolev, K.A. Suvorov, S.G. Shalin. *Poluchenie i obrabotka temperaturnogo profilya volny goreniya*. SPb.: SPbGTI(TU). (2004).
39. G.P. Luchinskij. *Himija titana*. Moskva: Himija. (1971).
40. E.S. Domalski, E.D. Hearing. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. **3**, (1996).
<https://doi.org/10.1063/1.555985>