



The influence of centrifugal force on dynamics of the burning wave spread and the carbide particles distribution in metallic alloy in the process of SVS-casting is considered. It was concluded that centrifugal force can be used for production of materials with gradient of the hardening particles concentration.

*В. В. КЛУБОВИЧ, М. М. КУЛАК, В. Г. САМОЛЕТОВ,
ГНУ «Институт технической акустики НАН Беларуси»*

УДК 536.46+669.719

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СВС В ПЛАВЯЩИХСЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СМЕСЯХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЦЕНТРОБЕЖНОЙ СИЛЫ

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) широко используется с целью получения новых материалов. На первоначальном этапе исследований СВС-процессов стремились получать продукты синтеза исключительно однородного состава. Однако в последние годы исследования СВС-процессов стали проводить с противоположной целью, а именно, не бороться с неоднородностью распределения упрочняющих частиц, а наоборот, получать неоднородные продукты синтеза с заданной структурой неоднородности. Исследования показали, что у таких материалов физические характеристики и эксплуатационные свойства могут быть лучше, чем у однородных такого же состава. В общем неоднородность материалов – проблема большая, многогранная, слабоизученная и малоразработанная. Все это определяет актуальность работы как в научном, так и в практическом плане [1].

Для получения градиентных материалов применяются различные технологии, в том числе и СВС в термитных системах с использованием центробежной силы [2]. Вначале рассмотрим влияние центробежной силы на динамику распространения волны горения в гетерогенных системах. В работе [3] исследовали горение железо-алюминиевого термита, реагирующего по схеме $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Обнаружено, что при увеличении степени перегрузки n от 1 до 900 скорость горения возросла в 6 раз, а в работе [4] скорость горения смеси состава $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{Al} + \text{C}$ в тех же условиях возросла в 7–12 раз. Такой рост скорости горения авторы объясняют появлением конвективной составляющей продольной теплопередачи, обусловленной эффектом центробежной пропитки пористой шихты расплавленным алюминием. Однако, как отмечают авторы, этот механизм носит предпо-

жительный характер и не может служить основанием для количественных оценок.

Для металлотермических систем можно предложить другой механизм возрастания скорости горения. Как известно [5], горение таких систем сопровождается заметным газовыделением, поэтому реакции в газовой фазе или на границе газовой и твердой фаз, по нашему мнению, должны сильно влиять на скорость горения. Основных причин две: во-первых, газы имеют значительно меньшую вязкость чем жидкости и легко проникают в поры шихты, во-вторых, реакции горения предшествует стадия взаимной диффузии реагентов, которая в газовой фазе происходит значительно быстрее. В состав газовой фазы могут входить не только пары основных компонентов реагентов (алюминия, оксидов металлов, графита, бора и т.п.), продуктов реакции (металлов, карбидов, боридов, оксидов алюминия, углерода, бора и т.п.), пары примесей (серы, фосфора, и т.п.), но и пары промежуточных соединений. В газовую фазу перейдут также продукты термической дегазации поверхности частиц порошков реагентов. Кроме того, надо учесть, что в порах шихты содержится много воздуха, так как фактическая плотность засыпанной и слегка уплотненной шихты составляет 20–40% от теоретической. Поскольку эти газы в основном образуются вблизи зоны горения (рис. 1), то они испытывают давление со стороны слоя жидкого расплава – гидростатическое давление, а скорость горения термитов, как известно [6, 7], зависит от внешнего давления газов. Авторы приводят несколько причин такой зависимости скорости горения при повышении давления:

- а) уменьшается удельный объем зоны реакции;
- б) снижается объем горячих газов, выходящих из зоны реакции на поверхность и уносящих тепло;

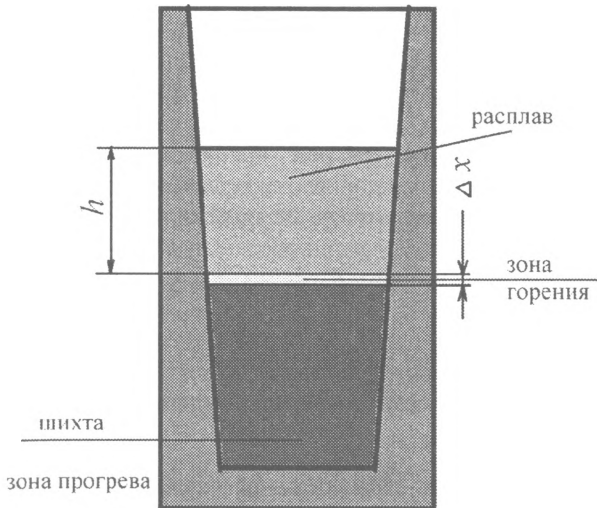


Рис. 1. Схема реакции горения в плавящейся гетерогенной среде: узкая (размером Δx) зона реакции перемещается сверху вниз по шихте, которая в результате экзотермической реакции превращается в жидкий расплав, его высота h нарастает по мере протекания процесса

- в) появляется поток горячих газов из зоны реакции в поры шихты, дополнительно подогревающий шихту — конвективный теплообмен;
- г) возрастает скорость экзотермических реакций.

Обычно эта зависимость описывается эмпирической формулой [6]:

$$U = AP^{\nu}, \quad (1)$$

где P — давление; положительные константы A и ν подбираются экспериментально в зависимости от состава шихты, дисперсности ее компонентов и других факторов.

В работе [8] теоретически обоснована степенная зависимость скорости горения твердофазных систем с существенным газовыделением от давления газов, причем показатель степени $\nu = z/2$, если принимать в расчет только зависимость от давления кинетической функции основной химической реакции, где z — порядок этой реакции.

Несмотря на то что сжигание термитных составов в условиях центробежных перегрузок обычно проводят в открытых камерах при атмосферном давлении, для описания этих процессов можно применять формулу (1), так как давление газов, находящихся около зоны горения под слоем жидкости в порах шихты (рис.1), может в несколько раз превышать атмосферное давление. Его можно записать в виде

$$P = P_0 + \rho ngh, \quad (2)$$

где P_0 — атмосферное давление; ρ — средняя плотность расплавленных продуктов реакции; n — степень перегрузки в центрифуге; g — ускорение свободного падения; h — высота слоя расплавленных продуктов реакции. Если в результате газовой выделения давление в порах превысит эту величину, то газ начнет выделяться в расплав в виде

пузырьков и подниматься на поверхность, а далее — в атмосферу. Высоту расплава h можно выразить через степень превращения η — безразмерную величину, равную отношению массы продуктов реакции к сумме масс реагентов и продуктов реакции:

$$h = L\eta, \quad (3)$$

где L — конечная высота слитка из продуктов реакции. Подставляя (3) и (2) в (1), получаем

$$U = A(P_0 + \rho nghL\eta)^{\nu}. \quad (4)$$

Из формулы (4) видно, что мгновенное значение скорости U в процессе превращения реагентов в продукты реакции (т.е. при изменении η от 0 до 1) изменяется. Чтобы найти среднюю скорость, нужно знать время горения. Используя

формулу (4) и $U = \frac{dx}{dt}$ (на рис. 1 ось x перпендикулярна фронту волны горения и направлена вниз) и выражая отрезок dx через степень превращения $dx = L_0 d\eta$, найдем время горения образца из спрессованной шихты высотой L_0 :

$$t_b = \frac{L_0}{\bar{U}} = \int_0^{L_0} \frac{dx}{U} = \int_0^1 \frac{L_0 d\eta}{A(P_0 + \rho nghL\eta)^{\nu}}, \quad (5)$$

где \bar{U} — средняя скорость горения. Для $\nu=1$ интеграл (5) равен:

$$t_b = \frac{L_0}{A\rho nghL} \ln \left(\frac{P_0 + \rho nghL}{P_0} \right).$$

Для других значений ν этот интеграл можно вычислить следующим образом:

$$t_b = \frac{L_0 [P_0 (P_0 + \rho nghL)^{\nu} - P_0^{\nu} (P_0 + \rho nghL)]}{A\rho nghL(\nu - 1)(P_0 + \rho nghL)^{\nu} P_0^{\nu}}. \quad (6)$$

Тогда средняя скорость горения образца может быть найдена для $\nu=1$ по формуле:

$$\bar{U} = \frac{L_0}{t_b} = \frac{A\rho nghL}{\ln \left(\frac{P_0 + \rho nghL}{P_0} \right)}, \quad (7)$$

а для других значений ν :

$$\bar{U} = \frac{A\rho nghL(\nu - 1)(P_0 + \rho nghL)^{\nu} P_0^{\nu}}{P_0 (P_0 + \rho nghL)^{\nu} - P_0^{\nu} (P_0 + \rho nghL)}. \quad (8)$$

Чтобы сделать количественные оценки предложенной модели, подставим числовые данные, соответствующие ряду проведенных нами экспериментов, выполненных на установке центробежного СВС-лития, разработанной в ИТА НАН Беларуси [9]. В экспериментах использовали графитовый тигель глубиной $1,2 \cdot 10^{-1}$ м, который наполняли термитной шихтой (состава $Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + TiO_2 + Al + C$ с расчетной температурой горения 3200 К) на всю глубину и после сжигания в нем получали слиток

из продуктов реакции высотой $L=3 \cdot 10^{-2}$ м и средней плотностью $\rho=5,3 \cdot 10^3$ кг/м³. Испытания проводили при нормальном атмосферном давлении $P_0=1,013 \cdot 10^5$ Па, при нормальной силе тяжести ($n=1$, $g=9,81$ кг/(м·с²)) и перегрузке $n=900$, причем перегрузки приводили к возрастанию скорости горения в среднем в 6–8 раз. Если подставить эти значения в формулу (8) и использовать значение $\nu=1,1$ из работы [10], что приблизительно соответствует типичному для окислительно-восстановительных реакций порядку $z=2$, то расчетное увеличение скорости горения под действием центробежной перегрузки составит 5,8, что достаточно хорошо согласуется с экспериментальным значением скорости горения. Поскольку формула (1) является эмпирической, то для более точного описания необходимо подбирать параметры A и ν для каждого состава отдельно. Для систем, в которых основной причиной увеличения скорости горения при перегрузках является зависимость кинетической функции химической реакции от давления, возможно возникновение насыщения, когда скорость горения, достигнув некоторой величины, перестает возрастать при росте перегрузки [4]. В рамках предложенного механизма возникновение насыщения можно объяснить следующим образом. Кинетическая функция возрастает при росте парциального давления реагентов (например, паров алюминия), а не суммарного давления газов, а давление насыщенных паров алюминия зависит только от температуры вблизи зоны горения. Когда сумма атмосферного и гидростатического давления слоя жидкости достигнет давления насыщенных паров алюминия при данной температуре горения, дальнейшее увеличение перегрузки и суммарного давления газов не приведет к росту кинетической функции, т.е. возрастание скорости горения прекратится, а, следовательно, формула (4) для таких систем справедлива на ограниченном диапазоне изменения величины перегрузки.

Центробежная сила влияет не только на кинетику превращения реагентов в продукты реакции, но и на формирование структуры продуктов. В работе [2] воздействие центробежной силы использовалось для создания градиента распределения керамических частиц (оксид алюминия) в металле (меди). Но градиент можно создать и в самом металлическом расплаве, если он имеет сложный состав. Если в исходную шихту, кроме алюминия и оксида железа, добавить некоторое количество графита и оксида металла, образующего тугоплавкие карбиды (например, титана, ванадия или вольфрама), то в образовавшемся после восстановления оксидов расплаве первыми начнут кристаллизоваться именно эти карбиды. Так как плотность карбидных частиц может отличаться от плотности металлического расплава, то за время от момента образования частиц до полной кристал-

лизации сплава частицы могут успеть перераспределиться. Рассмотрим графитовый тигель, содержащий металлический расплав и распределенные в нем частицы, вращающийся в центрифуге так, что r_0 – расстояние от оси вращения до дна тигля, а r – расстояние от оси вращения до данной частицы. Распределение тугоплавких частиц по объему расплава в поле центробежных сил является результатом уравнивания двух встречных потоков частиц. Прямой поток – перемещение частиц под действием силы Архимеда и центробежной силы. Обратный поток – перемещение частиц в результате диффузии. Равновесное состояние в такой системе описывается выражением [11]:

$$\nu = \nu_0 \exp \left[-\frac{V_c w^2 (\rho_c - \rho_0)}{2kT} (r_0^2 - r^2) \right], \quad (9)$$

где ν – концентрация частиц в данной области расплава; ν_0 – нормировочный множитель; k – постоянная Больцмана; V_c – объем частицы с плотностью ρ_c ; ρ_0 – плотность металлического расплава; w – угловая скорость вращения ротора центрифуги.

Таким образом, равновесное распределение частиц по высоте слитка подчиняется экспоненциальному закону. Причем более плотные частицы ($\rho_c > \rho_0$) концентрируются у дна слитка, а менее плотные ($\rho_c < \rho_0$) – у поверхности. Из выражения (9) следует также, что распределение

частиц сильно зависит от их размера ($V_c = \frac{4\pi}{3} R_c^3$, где R_c – усредненный радиус частицы) и угловой скорости вращения ротора центрифуги w .

На рис. 2 показано распределение элементов, полученное на микроанализаторе сканирующего электронного микроскопа при исследовании поперечного среза слитка, синтезированного по схе-

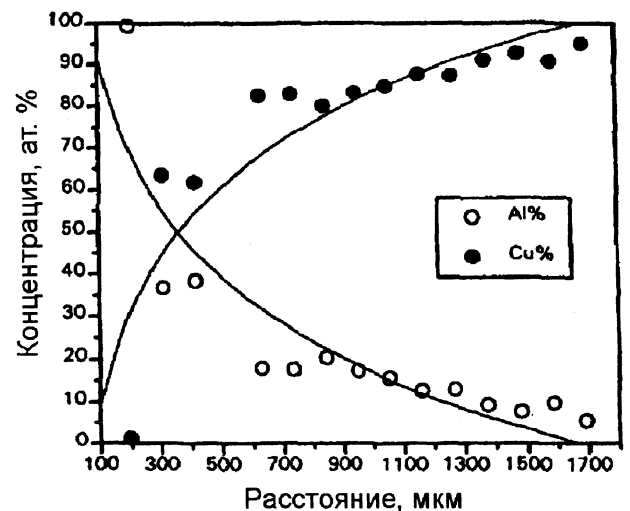


Рис. 2. Распределение концентрации элементов в зависимости от расстояния от поверхности слитка градиентного материала системы Al_2O_3/Cu при $\gamma=6$

ме $2Al + 3CuO + \gamma Cu \rightarrow Al_2O_3 + (3+\gamma)Cu$, проведенного в условиях центробежной перегрузки $n=100$ [2]. Здесь γ – параметр разбавления исходной шихты конечным продуктом, позволяющий регулировать температуру и скорость горения этого термита.

На рис. 3 приведены результаты анализа изображения того же среза, полученного на оптическом микроскопе. В обоих случаях экспериментальные и теоретические результаты довольно хорошо согласуются.

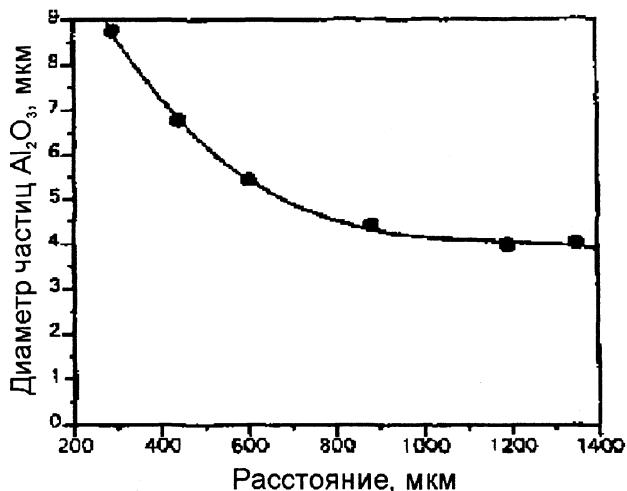


Рис.3. Расположение частиц Al_2O_3 относительно поверхности слитка в зависимости от размера этих частиц при $\gamma=6$

В реальных СВС-процессах равновесное состояние достигается редко. Для оценки степени равновесности фактического состояния удобно использовать величину ω^{-1} , аналогично тому, как это сделано в работах [11, 12]:

$$\omega^{-1} = \frac{t_{rel}}{t_{ph}} \quad (10)$$

Здесь величина t_{rel} характеризует скорость охлаждения слитка, величина t_{ph} – скорость процесса фазоразделения. В процессе экспериментов установлено, что на фазоразделение заметное влияние оказывает и время горения t_b (см. выражение (5)), которое, по нашему мнению, надо включить в t_{ph} . Тогда

$$\omega^{-1} = \frac{d^2}{\chi \left(\frac{\mu L}{R_c^2 |\Delta\rho| n g} + \frac{L_0}{U} \right)}, \quad (11)$$

где d – диаметр слитка; χ – температуропроводность расплава; μ – динамическая вязкость расплава; $\Delta\rho=(\rho_c-\rho_0)$ – разность плотностей карбида и расплава. В работе [12] показано, что при $\omega^{-1} \geq 2$ система достигла равновесного состояния (т.е. градиент концентрации частиц достиг максимального значения для данных условий и может быть вычислен по формуле (9)), при $\omega^{-1} \leq 0,8$

разделение фаз еще не началось и распределение можно считать равномерным. При промежуточных значениях ω^{-1} распределение имеет промежуточный характер между равномерным и экспоненциальным. Таким образом, используя формулы (9) и (11), можно управлять распределением частиц по высоте слитка, подбирая факторы внешнего воздействия и состав шихты.

Выводы

1. Предложен механизм, ранее не использовавшийся для описания процессов горения термитов в условиях центробежной перегрузки, и позволяющий не только объяснить зависимость скорости горения от величины перегрузки при СВС в плавящихся конденсированных смесях, но и оценить эту зависимость количественно.

2. Предложена модель формирования неоднородной (градиентной) структуры слитка в условиях центробежных перегрузок, позволяющая объяснять изменение и направление этой неоднородности.

Литература

1. Мержанов А.Г. Неоднородные материалы // Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса: Сб. науч. тр. Черногловка: Территория, 2003. С. 200–205.
2. Lai W., Munir Z.A., McCoy B.J., Risbud S.H. Centrifugally-assisted combustion synthesis of functionally-graded materials // Scripta Materialia. 1997. Vol. 36. N. 3. P. 331–334.
3. Серков Б.Б., Максимов Э.И., Мержанов А.Г. Горения конденсированных веществ в поле массовых сил // Физика горения и взрыва. 1968. № 4. С. 600–606.
4. Каратасков С.А., Юхвид В.И., Мержанов А.Г. Закономерности и механизм горения плавящихся гетерогенных систем в поле массовых сил // Физика горения и взрыва. 1985. № 6. С. 41–43.
5. Максимов Э.И., Мержанов А.Г., Шкиро В.М. Безгазовые составы как простейшая модель горения нелетучих конденсированных систем // Физика горения и взрыва. 1965. № 4. С. 24–30.
6. Юхвид В.И. Структурная динамика систем окисел металла-алюминий-углерод в процессах горения и химического превращения // Проблемы структурной макрокинетики: Сб. науч. тр. Черногловка, 1991. С. 108–123.
7. Беляев А.Ф., Комкова Л.Д. Зависимость скорости горения термитов от давления // Журн. физ. химии. 1950. Вып. 11. С. 1302–1311.
8. Зельдович Я.Б. К теории горения порохов и взрывчатых веществ // ЖЭТФ. 1942. Т.12. Вып. 11–12. С. 498–524.
9. Пат. 2889 U Республика Беларусь, МПК7 В 22D 13/00, 19/00.
10. Хоменко Ю.П., Ищенко А.И., Саморокова Н.М. Интегрированный метод определения законов горения конденсированных систем в условиях постоянного объема // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35. № 1. С. 67–71.
11. Клубович В.В., Кулак М.М., Платонов Л.Л., Румянцев И.Н., Самолетов В.Г. Получение материалов с градиентным распределением упрочняющих частиц методом СВС-литья // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2006. № 3. С. 11–16.
12. Merzhanov A.G. Fluid dynamics phenomena in processes of self-propagating high-temperature synthesis // Combust. Sci. Technol. 1997. Vol. 105. P. 37–59.