

вблизи поверхности ВВ уменьшается, это означает снижение p_0 и соответственно сразу же $p_{пл}$. Понижение давления в пламени в свою очередь способствует истечению газа из пор и дальнейшему уменьшению давления вблизи горячей поверхности.

Разумеется, полученные результаты следует учитывать при формулировке теории конвективного горения, например, условий самопроизвольного проникновения горения в глубь пористого вещества. Очевидно, в определенном интервале изменения пористости, газопроницаемости и скорости горения такому проникновению может предшествовать диффузионное истечение газа из пор с соответствующим понижением давления внутри заряда, облегчающим, а может быть и определяющим возможность прорыва горения в поры.

Опыты подготовлены и проведены совместно со студенткой С. Николенко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А.Ф., Боболев В.К., Коротков А.И., Сулимов А.А., Чуйко С.В. Переход горения конденсированных систем во взрыв. — М.: Наука, 1973.
2. Беляев А.Ф. К вопросу об условиях стационарного режима горения ВВ // Докл. АН СССР. — 1940. — 28. — С. 715—718.

125190, г. Москва
МХТИ им. Д.И. Менделеева

Поступила в редакцию
16/VI 1994

УДК 541.124

В.Д. Зазуля, В.В. Цветков

О ПРИЧИНАХ МИГРАЦИЙ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИХ СВС-КОНСОЛИДАЦИИ

Изучены явления миграции жидкой фазы при горении порошковых металлических прессовок. Установлено, что одной из причин миграции является возникновение температурного градиента, наводимого волной горения. Возникающая при этом разность капиллярных потенциалов в порах направлена в холодную сторону прессовки. Высказаны представления, что часть расплава (слои, примыкающие к стенкам пор-капилляров) могут перемещаться в горячую сторону. Предложены способы, устраняющие отрицательные последствия ликвации жидкости под воздействием температурного градиента при СВС-спекании изделий.

Одно из препятствий освоения метода СВС-спекания — частичная потеря формы и размеров деталей вследствие ликвации жидкой фазы, образующейся при экзотермических реакциях металлов. Причины ликвации и ее последствия при изготовлении деталей методами литья и спекания металлических порошковых материалов изучены достаточно полно [1]. Главные из них — неодинаковая температура кристаллизации расплавленных компонентов, различный объемный вес, капиллярное перераспределение, воздействие газовыделений и др.

Примерно те же явления имеют место также при СВС-консолидации порошковых прессовок [2]: капиллярное растекание образующегося легкоплавкого компонента горения между реагирующими с ним тугоплавкими частицами [3] с возникающей зачастую их коалесценцией [4], перетеканием эвтектики из крупных в более мелкие поры.

При СВС-спекании порошковых металлических материалов на основе алюминия с нагревом до воспламенения в камере электропечи на воздухе была также замечена ликвация жидкой фазы. Она проявлялась в виде капель, выделяющихся на более холодных поверхностях цилиндрических прессовок сразу после их воспламенения. Объем этих капель впоследствии

© В.Д. Зазуля, В.В. Цветков, 1995.

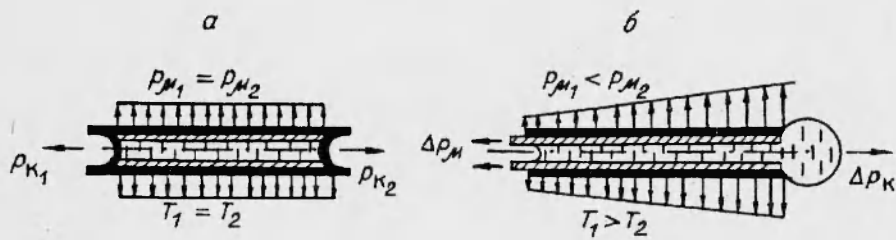


Рис. 1. Схема приложения сил, воздействующих на термодинамическое равновесие жидкости в капилляре (а — равновесное, б — неравновесное состояние).

несколько уменьшается, однако они не исчезают полностью и остаются на поверхности после окончания СВС-консолидации детали.

Причины односторонней ликвации жидкой фазы при горении металлических прессовок практически не раскрыты. Высказываются предположения о взаимосвязи между направлением волны горения и перемещения жидкой компоненты; но совпадают или противоположны эти направления и почему — ответа в литературе пока нет. Ближе других к истине находятся авторы работы [5], где отмечено, что после возникновения расплава он всасывается близлежащим капилляром. Образовавшийся между двумя менисками столб жидкости, не изменяя высоты, продолжает перемещаться «по инерции» на некоторое от всасывающего торца расстояние. Приведены формулы для расчета силы инерции. Если диаметр капилляров менее 10 мкм — «инерционное» перемещение отсутствует, а при 100 мкм и более — расплав перемещается до самого края изучаемых образцов.

Не отрицая наличия сил инерции, нами при изучении закономерностей перемещения смазочной жидкости в пористом спеченном подшипнике [6] были установлены также другие причины миграции. Согласно современным физическим представлениям жидкость в капилляре разделяется на две неодинаковые по термодинамическим свойствам фазы. Примыкающие к стенке капилляра слои под воздействием поверхностных сил адгезии, адсорбции и др. становятся намного плотнее, более вязкими, чем столб жидкости в центральной по сечению части капилляра. Поэтому и ведут они себя по-разному. Когда температура по длине капилляра одинакова, силы адгезии, поверхностное натяжение у обоих менисков разные, и вся жидкость находится в термодинамическом равновесии, без перемещения (рис. 1, а).

Если у левого конца капилляра температура T_1 повысится — равновесие нарушается, поверхностное натяжение у левого конца $\sigma_1 < \sigma_2$. Это ведет к увеличению капиллярного давления p_{r_2} у правого торца, в результате чего центральная часть жидкости перемещается в более холодную сторону, выделяясь на торце в виде капли. Движущая сила

$$\Delta p_z = \frac{2}{r_\mu} \left(\frac{\sigma_1}{r_1} - \frac{\sigma_2}{r_2} \right),$$

где r_μ — кривизна менисков (считаем их одинаковыми); $r_1 = r_2 = r_k$ — радиусы концов капилляра. Тогда

$$\Delta p_k = \frac{2\Delta\sigma}{r_\mu r_k}.$$

Если $\varepsilon = \frac{d\sigma}{dt}$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения, то

$$\Delta p_k = \frac{2\varepsilon \cdot \Delta t}{r_\mu r_k}.$$

Как видим, перепад капиллярного потенциала центрального столба жидкости прямо пропорционален перепаду температуры на длине капилляра.

Совершенно иначе при появлении температурного градиента по длине капилляра ведет себя пристеночная фаза (см. рис. 1, б). В более нагретой части поверхностные силы адгезии, адсорбции ослабевают, вследствие чего вдоль стенки капилляра внутри поверхностного слоя жидкости возникает сила Δp_μ , тангенциально направленная к более нагретому концу капилляра. Движущая сила при этом

$$\Delta p_\mu = p_{\mu_2} - p_{\mu_1} = \frac{\mu c(t_2) - \mu c(t_1)}{V},$$

где V — молярный объем жидкости в слое, $\mu c(t_1), \mu c(t_2)$ — величины химического (термодинамического) потенциалов у более и менее нагретых концов капилляра.

В работе [6] описаны экспериментальные исследования перемещения жидкости по неравномерно нагретому по длине капилляру с визуальным наблюдением перемещения, в том числе и пристеночного слоя.

Скорость пристеночного движения v прямо пропорциональна толщине слоя H , разности поверхностных натяжений $\Delta\sigma$ и обратно пропорциональна плотности ρ , вязкости η , длине капилляра l :

$$v = \frac{H^2 \cdot \Delta\sigma}{2\rho\eta l}.$$

Из приведенного анализа термодинамической неустойчивости жидкости в капилляре можно предположить, что такие же закономерности перемещения расплава при безгазовом горении вполне вероятны для некоторых этапов СВС-консолидации металлических порошковых материалов, шихты которых при нагреве образует жидкую фазу. О появлении жидкой фазы можно судить по кривой изменения температуры в процессе СВС-спекания (рис. 2). Для этого спрессованные из металлических порошковых шихт прессовки размерами $\varnothing 10 \times 17$ мм нагревались постепенно в камере электропечи на воздухе. С помощью хромель-алюминиевой термопары (диаметр проволоки 0,1 мм) автоматически записывалась температура прессовки. Сначала это были участки кривой нагрева камеры электропечи, потом — образование жидкой фазы (горизонтальный участок кривой 2, рис. 2), воспламенение (резкое увеличение температуры) экзотермических реакций горения (верхние горизонтальные участки), после чего температура нагрева печи (прессовки) вновь монотонно повышалась.

Анализируя характер изменения температуры, можно было фиксировать структурно-фазовые особенности формирования материала на разных стадиях СВС-спекания путем мгновенной закалки образцов (резкий поворот трубчатой печи вертикально со сбросом в охлаждающую жидкость).

Следует отметить, что описываемые эксперименты и выводы относятся к порошковым металлическим системам, прессовки из которых образуют пористый каркас, не теряющий практически геометрической формы при СВС-консолидации. Объем пор (20—30 %) достаточно для размещения образующейся жидкой фазы с учетом ее теплового расширения.

Для проверки изложенных выше предположений о перемещении жидкой фазы под влиянием температурного градиента из

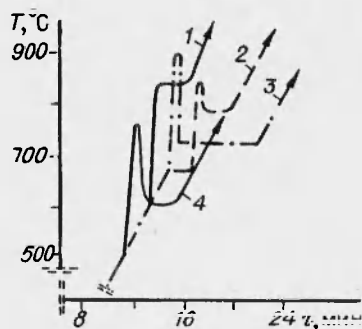


Рис. 2. Термограмма процесса СВС-спекания порошковых металлических материалов.
1 — Al + 15Ti; 2 — Al + 15Ni; 3 — Ti + 10Al; 4 — Cu + 10Al.

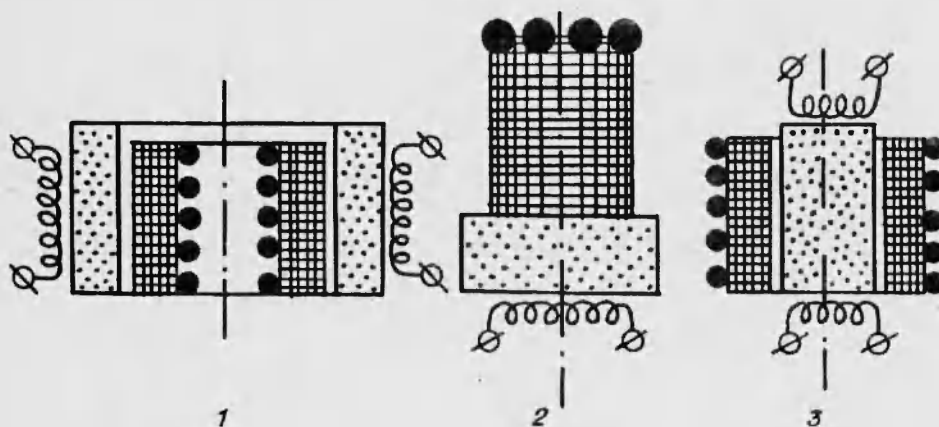


Рис. 3. Системы СВС-спекания при наличии градиента температур в спекаемых деталях.

шихты состава Al + 15 Ni были спрессованы втулки размером $\varnothing 20/10 \times 17$ мм и цилиндры $\varnothing 15 \times 30$ мм. Чтобы создать более ощутимый градиент температур при их СВС-спекании из высокоэкзотермической легковоспламеняемой смеси (Ti + Si₃N₄) были также спрессованы втулки, стержни, таблетки, с помощью которых скомбинированы (рис. 3) СВС-системы с направленным при горении тепловым потоком в сторону внутренней (схема 1), внешней (2) цилиндрических поверхностей спекаемых втулок, а также вдоль высоты цилиндра (3). Часть СВС-систем поджигалась не раскаленными спиралями, а за счет нагрева в камере электропечи. Спеченные по таким схемам детали (кроме крайних втулок) показаны на рис. 4. Действительно, у втулки по схеме 1 (рис. 3) выпотевание капель происходило на поверхности внутреннего отверстия, а у цилиндров (по схеме 2) — у кромки верхнего торца (наиболее холодное место). Крайние втулки (см. рис. 4) спекались в камере электропечи, будучи расположенными непосредственно на раскаленном поде нижними торцами без дополнительного теплового воздействия экзотермических деталей — приставок. И в этом случае жидкая фаза скопилась у кромки верхнего («холодного») торца с образованием менисковой утяжины.

Данные эксперимента подтверждают на макроуровне факт направленной миграции жидкой фазы при СВС-спекании пористых металлических прессовок в более холодную часть детали.

Косвенным подтверждением направленной миграции жидкой фазы в процессе горения порошковых прессовок служат результаты изучения их микроструктуры после закалки (рис. 5). О миграции основной части жидкой фазы по центру капилляра в более холодную сторону можно судить благодаря наличию пустых (строго направленных вдоль температурного градиента) капилляров. Шлиф поперечного сечения СВС-цилиндра сделан после спекания по схеме 2 (см. рис. 3).

Анализируя рис. 5, а—в, можно видеть следы химического взаимодействия пристеночного слоя жидкой фазы со стенками капилляров с образованием интерметаллидов, которые «упрочняют» трубчатые поровые каналы, придавая изделиям особые свойства. При большем увеличении (рис. 5, г) видно, что жидкая фаза из пристеночных слоев мо-



Рис. 4. Вид деталей, спеченных при наличии градиента температур.

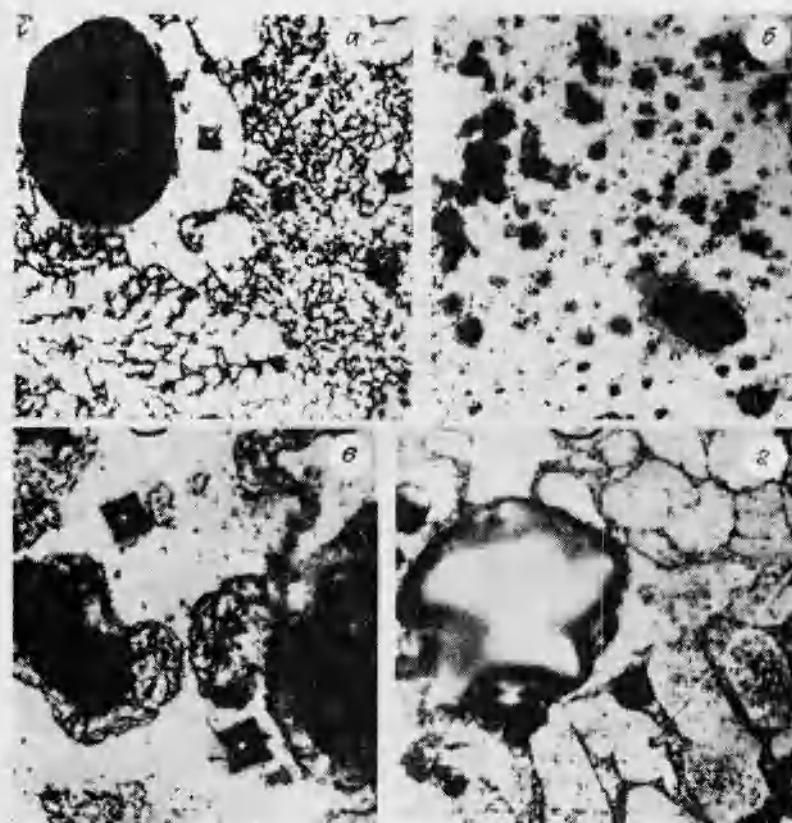


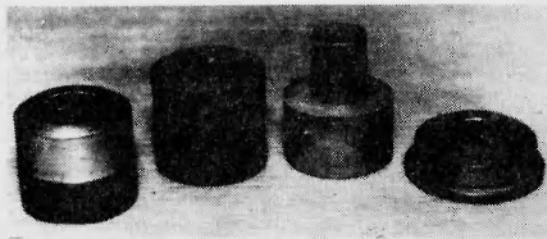
Рис. 5. Микроструктура с порами-капиллярами, образовавшимися при горении материалов состава:
a — Cu + 8 Al ($\times 350$), *б* — Ni + 8 Al ($\times 200$), *в* — Ni + 8 Al ($\times 500$), *г* — Cu + 8 Al ($\times 1000$).

жет проникать через боковые капилляры вглубь матрицы, участвуя в формировании вторичных фаз. Образуются ли они за счет пристеночного перемещения, сказать затруднительно. Однако вполне очевидно, что направленная миграция жидкой фазы имеет место, благодаря чему возникают новые очаги экзотермического взаимодействия, происходит перераспределение вторично образующихся фаз, выравнивание состава по всему объему пористой прессовки. Например, образующиеся вокруг включений титана (рис. 6)



Рис. 6. Микроструктура СВС-материала состава Al + 15 Ti в зоне локального горения (*a*) и между зонами локального горения (*б*).

Рис. 7. СВС-детали из материала Al + 15 Ni, спеченные при объемном нагреве, в засыпке.



пересыщенные эвтектические смеси перемещаются по всему сечению материала с последующей кристаллизацией.

Можно ли уменьшить отрицательный фактор выпотевания жидкой фазы на «холодных» поверхностях прессовки? Как показали наши технологические изыскания, СВС-спекание деталей следует производить в контейнерах с засыпкой пространства между деталью и стенкой оболочки речным песком, глиноземом, что уменьшает, несколько выравнивает тепловой градиент в теле горячей прессовки. В этом новое функциональное назначение засыпок при СВС-консолидации. Спеченные таким образом детали (рис. 7) шихты Al + 15 Ni, Al + 5 Cu + 15 Ni сохраняют форму и размеры в допустимых пределах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных материалах. — Киев: Наукова думка, 1984. — 255 с.
2. Мержанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок. — Черногоровка, 1989. — 92 с.
3. Шкиро В.М., Боровинская И.П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // ФГВ. — 1976. — № 6. — С. 945—948.
4. Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Володин Ю.Е. О механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. — 1972. — 206, № 4. — С. 905—908.
5. Штейнберг А.С., Щербаков В.А. Зондирование пористой структуры образца при безгазовом горении // В кн.: Проблемы структурной макрокинетики. — Черногоровка, 1991. — С. 75—107.
6. Зозуля В.Д. Эксплуатационные свойства порошковых подшипников. — Киев: Наукова думка, 1989. — 285 с.

142432, п. Черногоровка,
ИСМ РАН

Поступила в редакцию
19/II 1994,
после доработки — 5/V 1994

УДК 536.46

Б.Л. Копелиович

О РАСПРОСТРАНЕНИИ ВОЛНЫ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ В УЗКОМ ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ КАНАЛЕ БЕЗ ОТРЫВА ОТ СТЕНОК

В результате численного исследования установлено влияние способа зажигания безгазовой смеси на предельный радиус образца, а также на динамику пульсаций скорости распространения тепловой волны и ее среднее значение в установившемся режиме на пределе горения. Прослеживается влияние слабых теплопотерь на градиенты температуры и глубину превращения в волне безгазового горения, распространяющейся без отрыва от стенок узкого цилиндрического канала.

Продолжение исследования безгазового горения в узком цилиндрическом канале [1] предполагается, что термически толстая инертная оболочка и заключенный в нее безгазовый состав обладают одинаковыми теплофизическими свойствами. Согласно [2], нормированное отношение их тепловых активностей $\epsilon \approx 1,6$. Значение параметра $\alpha_r \approx 1,33 > 1$ [3] соответствует стационарному режиму распространения тепловой волны в адиабатических условиях. Рассматривается предел горения.

© Б.Л. Копелиович, 1995