

### ВЛИЯНИЕ СМЕНЫ МЕХАНИЗМА УПЛОТНЕНИЯ СМЕСИ ПРИ ПРЕССОВАНИИ НА ХАРАКТЕР ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ОТ ПОРИСТОСТИ

Показано, что для определения контактного сечения прессованной смеси удобнее пользоваться значениями объема пор тела единичной массы любого состава. Получен аналитический вид зависимости контактного сечения от пористости для любого состава и предложен способ определения границы стадий процесса уплотнения. Сопоставление зависимостей от пористости контактного сечения и скорости горения выявило совпадение значений пористости, при которой наблюдается максимальная скорость горения боридов, интерметаллидов, карбида и силицида титана, и пористости границы стадий уплотнения реакционной смеси.

Известно, что скорость распространения волны синтеза в порошковой среде зависит от пористости  $\Pi$  прессованной реакционной смеси. Пористость определяет условия теплопередачи при протекании химической реакции. Теплопередача в порошковой среде осуществляется через межчастичные контактные сечения [1—4]. В литературе четкого объяснения влияния пористости на зависимость скорости распространения волны синтеза нет. Это связано как с обилием видов зависимости контактного сечения от пористости, так и с тем, что нет единства в определении границы макроструктур порошкового тела на разных этапах уплотнения.

Макроструктура прессованной смеси характеризуется контактным сечением, суммарным объемом пор, общей, открытой и закрытой пористостью. В данной работе рассмотрим влияние контактного сечения на скорость распространения волны синтеза.

Относительное контактное сечение определим из экспериментальных кривых прессуемости по предложенной в [2, 3] формуле:

$$\alpha = P/P_k, \quad (1)$$

где  $P$  — давление прессования;  $P_k$  — контактная твердость материала, определяемая нами путем экстраполяции кривых прессуемости к значению  $\Pi = 0$ .

Величины  $\alpha$  определены по полученным кривым прессуемости [5] и из работ [2, 4] (табл. 1), а объем пор для этих составов из определения пористости [6]:

$$V_{\Pi} = \frac{1}{\rho_k} \frac{\Pi}{1-\Pi}, \quad (2)$$

где  $\rho_k$  — плотность компактного материала смеси, вычисленная по фор-

Таблица 1

П, %	$\alpha$ , % для составов						
	3 Ni+A1 [4]	Ni+A1 [4]	2Ni+3A1 [4]	A1 [2]	Zr+2A1 [2]	Ti-B	Ti-B-A1
10	—	—	—	68	—	—	—
15	—	—	—	51	—	—	—
20	—	—	54	32	48	—	41
25	—	—	40	21	40	—	30
30	—	36	32	16	29	22	17
35	—	25	21	4	18	12	8
40	30	18	12	0,6	12	6	5
45	19	11	5	—	3	2	0,5
50	12	3	0,3	—	0,5	—	—
55	9	0,1	—	—	—	—	—
60	4	—	—	—	—	—	—
65	2	—	—	—	—	—	—
70	0,5	—	—	—	—	—	—

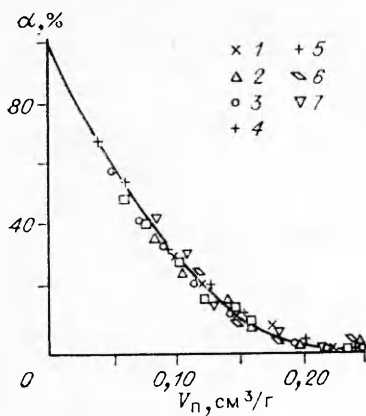


Рис. 1. Зависимости относительного контактного сечения от суммарного объема пор тела единичной массы ряда порошковых систем.

1 — 3Ni + Al [4]; 2 — Ni + Al [4]; 3 — 2Ni + 3Al [4]; 4 — Al [2]; 5 — Zr + 2Al [2]; 6 — Ti — В [5]; 7 — Ti — В — Al [5].

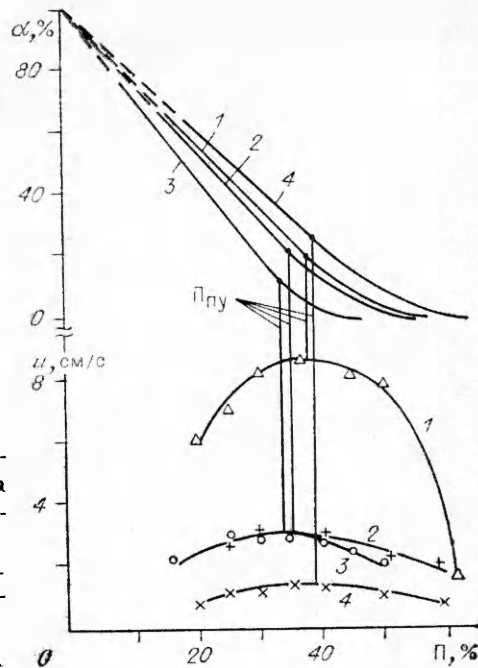


Рис. 2. Скорость горения и относительное контактное сечение в зависимости от пористости.

1 — Ni + Al [8]; 2 — 5Ti + 3Si [10]; 3 — Co + Al [8]; 4 — Ni + Ti [9].

муле аддитивности с использованием табличных данных плотности компактного материала элементов.

Сопоставим значения  $\alpha$  и  $V_n$  при одинаковых значениях пористости. На рис. 1 видно, что точки для всех составов легли практически на одну кривую при всех значениях пористости. Отметим особо, что на одну кривую укладываются значения  $\alpha$  и  $V_n$  смесей различных материалов: Ni, Al, Ti с В и др. Это, видимо, связано с тем, что площадь  $\alpha$  и объем  $V_n$  относятся к интегральным геометрическим параметрам макроструктуры пористого тела по сравнению с использованными в литературе зависимостями  $\alpha(P)$  или  $\alpha(\rho)$ , которые можно отнести скорее к физическим параметрам пористого тела. До значений  $V_n \leq 0,22 \text{ см}^3/\text{г}$  полученная зависимость аппроксимируется ветвью параболы [6]

$$\alpha = AV_n^2 - BV_n + 1, \quad (3)$$

где  $A = 20,7 \text{ г}^2/\text{см}^6$ ,  $B = 9,1 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Подставив (2) в (3), получим зависимость контактного сечения от двух основных параметров пористого тела

$$\alpha = \frac{A}{\rho_k^2} \left( \frac{P}{1-P} \right)^2 - \frac{B}{\rho_k} \frac{P}{1-P} + 1. \quad (4)$$

Уравнение (4) описывает влияние изменения пористости на величину  $\alpha$ , например, в процессе уплотнения порошка при прессовании в зависимости от плотности компактного материала соответствующего состава.

Процесс уплотнения порошковой смеси протекает последовательно в два этапа: укладка частиц из состояния насыпки и деформация, дробление [3, 6]. На кривых прессуемости и, соответственно,  $\alpha(P)$  эти этапы могут проявляться в виде более или менее выраженных участков: при малых значениях  $P$  — линейный, при больших — нелинейный. Два характерных участка на зависимости  $\alpha(P)$  логично связать с двумя этапами процесса уплотнения: первый — деформация, второй — укладка. Этапы процесса уплотнения можно разделить графически, проведя касательную, и определить область границы этапов. Пористость, соответствующая границе процессов уплотнения, назовем пористостью плотной укладки

Таблица 2

Состав	$\Pi_{u_{\max}}$ , %	$\Pi_{\text{пу}}$ , %	Источник
Ni + Al	38+1	38+2	[8]
Co + Al	34+2	35+2	[8]
Ni + Ti	37+2	38+2	[9]
5Ti + 3Si	33+2	33+2	[10]
Ti + 2B	34+2	34+2	[11]
3Nb + 2B	54+3	53+2	[12]
Nb + B	50+2	48+2	[12]
Nb + 2B	46+2	44+1	[12]
Ti + C	41+3	37+2	[13]
3Nb + Al	47+2	46+2	[14]
3Nb + Ge	40+3	44+2	[14]
Ti—Cr—C — сталь	42+2	40+1	[15]
Co + 20% S	40+2	37+1	[16]
Fe + 20% S	40+5	38+2	[16]
Ti—B	33+2	32+1	[5]
Ti—B—Al	36+2	38+1	[5]

частиц  $\Pi_{\text{пу}}$ . Предположим, что формула (4) справедлива и для систем, для которых в литературе представлены зависимости скорости горения от пористости [8—17].

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости скорости горения от пористости (для наглядности только для четырех систем из [8—10]) и соответствующие им зависимости контактного сечения, определенные по формуле (4). Из сопоставления следует, что пористость, при которой наблюдается максимальная скорость горения, соответствует значению  $\Pi_{\text{пу}}$ .

В табл. 2 представлены величины  $\Pi_{u_{\max}}$ , при которых наблюдается максимальная скорость горения всех исследуемых систем [5, 8—17] и  $\Pi_{\text{пу}}$  этих систем, определенные по кривым прессуемости [4, 15] либо по изложенной выше методике. Видно, что эти значения пористости хорошо согласуются между собой. Обнаруженное соответствие означает рост скорости горения на интервале пористости, характеризующем этап укладки, и уменьшение ее на этапе деформации. Исключение из этого правила составляют крупнодисперсные системы [11].

Такой характер зависимости скорости горения от пористости обусловлен особенностями макроструктуры прессовки на разных этапах ее уплотнения. Данное наблюдение подтверждает предположение о преобладающей роли межчастичного контактного сечения в передаче тепла при распространении химической реакции в порошковой среде, но из-за отсутствия определения границы макроструктур прессовки на разных этапах уплотнения нельзя было сопоставить характер скорости горения с характером контактного сечения.

Из данных табл. 2 следует, что смена характера скорости горения при изменении пористости происходит со сменой характера макроструктуры на разных интервалах пористости. Но каким образом макроструктура прессовки может влиять на процессы синтеза?

Известно, что скорость движения тепловой волны определяется соотношением тепловыделения и теплоотвода. Обе эти величины зависят от характеристик прессовки: тепловыделение — от плотности, теплоотвод — от площади контактного сечения. Объемная скорость тепловыделения в первом приближении линейно зависит от  $\Pi$ , так как плотность линейно изменяется с пористостью [2]. Тепловой поток прямо пропорционален теплопроводности, которая нелинейно через контактное сечение зависит от  $\Pi$ . Характер  $u$  определяется линейной зависимостью тепловыделения и нелинейной зависимостью теплоотвода от  $\Pi$ .

В соответствии с представленными на рис. 2 зависимостями  $\alpha(\Pi)$ , тепловой поток на интервале пористости этапа укладки будет незначителен, а на интервале этапа деформации интенсивно увеличиваться. Но мощность теплового потока зависит также от тепловой характеристики материала  $\lambda_k$ . Система металл — металл состоит из двух теплопроводных компонентов, а система металл — неметалл — из теплопроводного и нетеплопроводного. Соответственно величины  $\lambda_k$  этих двух систем различны, например,  $\lambda_k(\text{Ni} + \text{Al}) = 4 \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ ,  $\lambda_k(\text{Ti} + 2\text{B}) = 0,2 \text{ кал}/(\text{см} \cdot \text{с} \cdot \text{К})$ . Видно, что коэффициент теплопроводности состава второй системы на порядок ниже, чем для первой. Такой результат обусловлен влиянием нетеплопроводного неметалла. Поэтому тепловой поток из зоны реакции в этих системах будет незначительным при всех значениях  $\Pi$ .

Тепловой поток из зоны реакции в теплопроводных составах будет сильно отличаться при разных значениях  $\Pi$ : слабый — на интервале этапа укладки, сильный — на этапе деформации. При этом характер тепловыделения остается неизменно линейным в зависимости от  $\Pi$ . Тепловой баланс системы в таком случае на интервале пористости этапа укладки вероятнее всего должен повышаться, а на интервале деформации — понижаться. Тем самым наблюдаемое проявление  $u_{\text{max}}$  составов Me — Me при  $\Pi = \Pi_{\text{пу}}$  можно объяснить различным влиянием характера роста контактного сечения на тепловой баланс системы при разных значениях  $\Pi$ .

Для системы металл — неметалл, похоже, такое объяснение падения скорости горения на интервале пористости этапа деформации не подходит. Как показано ранее, тепловой поток из зоны реакции для этих систем незначительный при всех  $\Pi$ . В результате этого должен наблюдаться только рост величины  $u$ . Такое поведение скорости наблюдается в случае, когда синтез проводится при давлениях много выше атмосферного [12, 19]. При  $p \approx 1 \text{ атм}$  значение  $u$  падает [12, 17], что связано с действием мощного газовыделения из порошков во время синтеза.

Наиболее резко скорость снижается, как видно из рис. 2, на этапе деформации. Каким же образом макроструктура прессовки в данном случае может влиять на снижение скорости горения? В интервале пористости этапа укладки макроструктура прессовки характеризуется малым сечением контактов, большим объемом пор и открытой пористостью, макроструктура на интервале этапа деформации — большим сечением контактов, малым объемом порового пространства и увеличивающейся закрытой пористостью. При синтезе систем металл — неметалл газ выделяется, согласно [18], в зоне прогрева, т. е. еще в прессовке. Общая площадь прессовки состоит из площадей контактного сечения и свободного пространства. Поскольку в прессовке на интервале пористости этапа укладки площадь контактного сечения мала, а свободного пространства велика и преобладает открытая пористость, десорбированный в процессе горения газ свободно может выходить, не разрушая структуры прессовки.

На интервале пористости этапа деформации интенсивно растет площадь контактного сечения и, соответственно, интенсивно уменьшается площадь свободного пространства. Чем меньше исходная пористость, тем меньше площадь свободного пространства и больше закрытой пористости. Поэтому с уменьшением исходной пористости снижается количество десорбированного газа, которое может выйти из прессовки за время движения волны синтеза. Это ведет к росту количества газа, оставшегося в порах прессовки.

Рост количества оставшегося внутри пор газа в уменьшающемся объеме пор исходной прессовки резко увеличивает внутрипоровое давление. И чем меньше  $\Pi$ , тем больше внутрипоровое давление. В тот момент когда внутрипоровое давление превысит внешнее (в данном случае атмосферное), произойдет выброс газа из прессовки, вызывая при этом ее разрушение. Разрывы прессовки снижают реакционную массу и количество актов взаимодействия, в результате чего снижается количество выделяемого тепла, что и должно привести к снижению  $u$ . Отсюда сле-

дует, что скорость горения на интервале пористости этапа деформации систем металл — неметалл снижается не за счет интенсивного роста теплового потока из зоны реакции, а за счет уменьшения количества выделяемого тепла, возникшего вследствие уменьшения реагирующей массы.

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что между значениями относительного контактного сечения и суммарным объемом пор прессованных смесей существует определенная связь для систем различной физической природы.

2. Показана возможность определения величины относительного контактного сечения без построения кривых прессуемости по значениям объема пор тела единичной массы прессованной смеси через табличные данные плотности компактного материала.

3. Предложен способ разделения этапов уплотнения порошков и введено понятие пористости плотной укладки частиц как границы этапов.

4. Показано, что максимальная скорость горения интерметаллидов, боридов, силицида и карбида титана наблюдается при пористости плотной укладки частиц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев К. К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ.— М.: Госэнергоиздат, 1957.— 312 с.
2. Александров В. В., Груздев В. А., Коваленко Ю. А. Теплопроводность некоторых СВС-систем на основе алюминия // ФГВ.— 1985.— 21, № 1.— С. 98—104.
3. Бальнин М. Ю., Книарисов С. С. Основы порошковой металлургии.— М.: Металлургия, 1978.
4. Коваленко Ю. А., Гутин В. Б., Александров В. В. и др. Исследование влияния пористости, температуры и соотношения компонентов на теплопроводность системы Ni—Al // Проблемы технологического горения.— Черноголовка, 1981.— Т. II.— С. 85—88.
5. Монасевич Т. В., Монасевич Л. А., Марцунова Л. С. и др. Влияние исходной пористости на скорость горения и конечную пористость смесей Ti + В // ФГВ.— 1989.— 25, № 6.— С. 36—39.
6. Словарь-справочник по порошковой металлургии/Е. А. Шведков, Э. Т. Денисенко, И. И. Ковенский.— Киев: Наук. думка, 1982.
7. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике для инж. и учащихся ВТУЗов.— М.: Наука, 1986.
8. Найбороденко Ю. С., Итин В. И. Исследование процесса безгазового горения смесей порошков разнородных металлов // ФГВ.— 1975.— 11, № 3.— С. 343—353.
9. Братчиков А. Д., Мержанов А. Г., Итин В. И. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез никелида титана // Порошковая металлургия.— 1980.— № 1.— С. 7—11.
10. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г. и др. Некоторые закономерности горения смесей титана с кремнием // ФГВ.— 1979.— 15, № 1.— С. 43—49.
11. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. О влиянии капиллярного растекания на процесс горения безгазовых систем // Там же.— 1981.— 17, № 6.— С. 10—15.
12. Филоненко А. К. Нестационарные явления при горении гетерогенных систем, образующих тугоплавкие продукты // Процессы горения в хим. технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.— С. 258—273.
13. Шкиро В. М., Боровинская И. И. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом // Там же.— С. 253—258.
14. Маслов В. М., Боровинская И. И., Знатдигов М. Х. Горение систем Nb—Al, Nb—Ge // ФГВ.— 1979.— 15, № 1.— С. 49—87.
15. Асламазаншвили З. Г., Питюлин А. Н., Ониашвили Г. Ш. О закономерностях горения систем Ti—Cr—C—сталь // Сообщения АН Груз. ССР. Металлургия.— 1986.— № 3.— С. 581—584.
16. Кирдяшкин А. И., Казарбиян Т. В., Максимов Ю. И. О горении металлов с серой // ФГВ.— 1988.— 24, № 2.— С. 26—32.
17. Вершинников В. И., Филоненко А. К. О зависимости скорости безгазового режима горения от давления // Там же.— 1978.— 14, № 5.— С. 42—47.
18. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Там же.— 1986.— 22, № 4.— С. 55—61.
19. Азатян Т. С., Мальцев В. М., Мержанов А. Г. и др. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором // Там же.— 1980.— 16, № 2.— С. 37—42.

г. Томск

Поступила в редакцию 11/XI 1991,  
после доработки — 10/VIII 1992