

13. Бартенев Г. М., Спичкина Ю. А. Взаимосвязь процессов вязкоупругости и разрушения в эластомерах // Механика эластомеров.— Краснодар: КГУ, 1978.— Т. 2, вып. 268.— С. 13—21.
14. Кирпичников П. А., Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О. Химия и технология синтетического каучука.— Л.: Химия, 1970.— 528 с.
15. Асеева Р. М., Заиков Г. Е. Горение полимерных материалов.— М.: Наука, 1981.— 280 с.
16. Бартенев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров.— М.: Химия, 1984.— 280 с.
17. Кузьминский А. С., Седов В. В. Химические превращения эластомеров.— М.: Химия, 1984.— 192 с.
18. Cohen N. S., Fleming R. W., Derr R. L. Role of binders in solid propellant combustion // AIAA J.— 1974.— 12, N 2.— P. 212.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 11/ХII 1991,
после доработки — 15/II 1993

УДК 546

А. М. Булаев, Б. В. Степанов

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ДВУХФАЗНОГО РАСПЛАВА С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКОЙ

Проведен анализ различных составляющих процесса формирования литого СВС-покрытия с учетом наличия в реагирующем расплаве интенсивного конвективного движения. Предложена модель теплового взаимодействия расплав — подложка в приближении, что в момент выхода волны горения к подложке процессы горения и фазоразделения завершены. Проведен численный анализ данной модели, результаты которого свидетельствуют об ее адекватности реальному процессу.

Литые СВС-покрытия [1] образуются в результате взаимодействия с металлической подложкой высококалорийной СВС-шихты, приготовленной на основе традиционных металлотермических смесей [2]. Химический состав покрытия определяется не только полнотой выхода целевого продукта в результате процессов горения и фазоразделения, но и количеством расплавившегося материала подложки, доля которого весьма значительна и составляет десятки процентов [3]. При этом средний состав покрытия практически постоянен в большей его части, значительные градиенты концентраций наблюдаются лишь в прилегающем к подложке слое толщиной $\sim 0,1$ см. Для практики важно знать, приплавится ли насыпка шихты конкретного состава и массы, и если приплавится, то какова будет глубина проплавления подложки.

Многообразие, сложность и взаимное влияние процессов, протекающих при формировании покрытия, делают невозможным проведение точных количественных расчетов. Поэтому особую важность приобретает выяснение качественных закономерностей процессов горения, фазоразделения и приплавления с последующим построением упрощенной модели всего процесса с выявлением основных параметров, его определяющих. Весь этот круг вопросов и рассматривается в данной работе.

Зависимость состава покрытия от температуры горения и массы шихты

Зависимость массовой доли материала подложки в химически однородной части покрытия c_0 от температуры горения T_r определялась с использованием данных термодинамического расчета [4]. В экспериментах применялась шихта $x[\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}_{\text{стех}}] + (1-x)[\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Al}]_{\text{стех}}$ в количестве 50 г (где x — массовая доля). Атмосфера — аргон, подложка — диск из Ст. 3 толщиной и диаметром 4 см. Данная смесь позволяет при

© А. М. Булаев, Б. В. Степанов, 1993.

Рис. 1. Зависимость доли материала подложки в химически однородной части покрытия от температуры горения (а) и от относительного веса шихты m/M (б).

примерно постоянном составе целевого продукта (хром с примесью алюминия) варьировать T_r в широком диапазоне. Зависимости $c_0(x)$ и $T_r(x)$ приведены на рис. 1, а. Видно, что зависимость глубины проплавления подложки от T_r имеет критический характер, и в определенном диапазоне температур $c_0 \sim T_r$.

Зависимости c_0 от массы m насыпки при $x = 0,6$ для двух дискообразных подложек из стали Ст. 3 приведены на рис. 1, б ($M_1 = 38$ (1) и $M_2 = 90$ г (2), диаметр 4 см, условия синтеза аналогичны изложенным). Рисунок 1 показывает, что реализация и глубина проплавления подложки также критичны к массе шихты. Существует диапазон масс, в котором глубина проплавления прямо пропорциональна количеству шихты. Аналогичные результаты получены при использовании более сложных по составу смесей на основе окислов Fe, Ni, Cr и Ti.

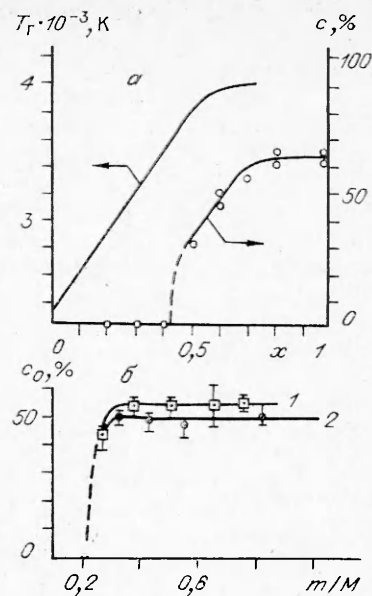
Для объяснения результатов и построения модели процесса взаимодействия расплава с подложкой в целом рассмотрим его составляющие.

Возникновение конвекции в расплаве и оценки ее интенсивности

Для создания литых СВС-покрытий используются смеси с $T_r > 3300$ К, поэтому продукты за фронтом горения находятся в жидком состоянии. Это создает условия для развития в расплаве конвекции, которая может возникать под воздействием целого ряда факторов.

1. При горении большинства высококалорийных СВС-смесей образуются и газообразные продукты — пары металлов, субокислы, окись углерода. Даже в условиях, когда расплав из реакционного сосуда не выбрасывается (чего и добиваются при синтезе покрытий), массовая доля газообразного продукта может быть весьма значительна: $a_r \approx 0,1$ [5]. Барботирование расплава газообразными продуктами приводит к увеличению коэффициента теплопередачи α из расплава в подложку. Коэффициент теплопередачи $\alpha_k \approx 10^4$ Вт/(м²·К) из расплава железа с тремя процентами углерода, интенсивно барботируемого азотом (расход газа ≈ 1 л/с, средний диаметр пузырей ~ 2 см) [6], примерно на два порядка превышает значение α_0 из покоящейся жидкости. Это следует рассматривать, по-видимому, как максимальное увеличение α , которое может обеспечить газовыделение в данном случае.

2. Конвекция, возникающая за фронтом горения из-за неоднородности поля температуры (теплоотвод в стенки и с верхней поверхности расплава), характеризуется числом Рэлея $Ra_T = gl^3\beta\Delta T/\nu a$. Здесь g — ускорение свободного падения; l , ΔT — характерные линейный размер и разность температур соответственно; ν — кинематическая вязкость; a — температуропроводность; β — коэффициент температурного расширения. Используя типичные значения для жидких окислов и металлов ($\beta \approx 10^{-4}$ К⁻¹; $\nu a \approx 10^{-4}$ см⁴/с² [7, 8]), получаем $Ra_T \approx 10^3 \Delta T l^3$, где l в сантиметрах. Поскольку в литых покрытиях, получаемых традиционным способом, высота расплава $l \geq 1$ см, а $\Delta T = (10^2 \div 10^3)$ К, то $Ra_T = 10^5 \div 10^8$. Как известно, при $Ra \geq 10^7$ естественная конвекция принимает турбулентный характер, а при $Ra \approx 10^9$ отношение $\alpha_r/\alpha_0 \approx$



≈ 100 [9]. Таким образом, естественная конвекция при горении данных смесей — постоянно присутствующий фактор, не уступающий по значимости газовыделению.

3. Другой постоянно присутствующий, но, по-видимому, менее мощный источник конвекции в данных системах — это различие в плотностях фаз, составляющих негазообразные исходные реагенты и продукты горения. Для них параметрический критерий, характеризующий неоднородность поля плотности в числе Архимеда, $(\Delta\rho/\rho) \approx 1$; $Ra_p = Ar \cdot Pr \approx 10^8 l^3$ (l — характерный размер неоднородности в сантиметрах, который определяется размером капелек фаз). Видно, что Ra_p становится сравнимым с Ra_T при $l \geq 0,1$ см, т. е. на более поздних стадиях реагирования, когда в результате процесса коалесценции образуются крупные капли.

Влияние конвекции на процесс горения

Оценка времени возникновения естественной конвекции τ_+ (для $Ra \geq 10^5$ и $Pr = 10^2 \div 10^{-2}$ имеем $\tau_+ = 70(Ra)^{-2/3}(Pr)^{-1/6} \leq 0,1$ с [10]) показывает, что движение в расплаве возникает практически сразу после иницирования горения, как только образуется капля расплава объемом $0,1 \div 1$ см³. Поэтому конвекция оказывает непосредственное влияние на все составляющие процесса формирования покрытия: горение, фазоразделение, прогрев и плавление подложки, формирование его микроструктуры.

Качественно можно выделить три аспекта влияния конвекции на горение. Во-первых, в элементарной реакционной ячейке [11] разрушается слой продукта, разделяющего реагенты, что приводит к уменьшению диффузионного торможения реакции. Во-вторых, в случае систем с широкими зонами догорания [11, 12] перемешивание расплава приводит к выравниванию температуры за фронтом, и, таким образом, увеличивается тепловой поток из прореагировавшего объема во фронт горения. Все это приводит к росту скорости химического превращения.

Обратное действие оказывает связанный с перемешиванием эффект разбавления исходных реагентов продуктами горения, что, по-видимому, становится существенным на более поздних стадиях превращения очередной порции шихты, поскольку эта порция в первые моменты взаимодействия с расплавом находится в гидродинамическом пограничном слое [9], где эффект разбавления невелик, но тепловой поток из продуктов горения играет существенную роль.

Из изложенного выше можно заключить, что конвекция должна приводить к расширению области параметров, при которых реализуется кинетический режим взаимодействия, что и наблюдалось в эксперименте [11].

Процесс фазоразделения расплава

Традиционно анализ фазоразделения расплава [2] проводился без учета конечности скорости распространения волны горения и того факта, что достаточно крупные ($\geq 0,1$ см) капли восстановленного металла могут «догонять» фронт горения и потому собирать вновь образующиеся капли. Последние переходят, таким образом, в крупные фракции, минуя стадии промежуточных размеров. Учет этого приводит к выводу о самоускоряющемся характере фазоразделения и существовании периода его индукции t_i [13].

В случае, когда t_i много меньше времени сгорания насыпки шихты и характерного времени остывания расплава, за фронтом горения практически весь восстановленный металл находится или в нескольких крупных каплях, или в одной (т. е. в слое) еще до завершения горения.

Тепловое взаимодействие расплава с металлической подложкой

Тепловое взаимодействие волны горения с подложкой начинается на расстоянии ширины зоны прогрева $\delta \approx 0,1$ см [11]. С этого момента изменяется режим горения и начинается прогрев подложки. Волна может затухнуть (тогда между расплавом и подложкой останется слой кермета — непрореагировавшей шихты) или с некоторой задержкой по времени выйти к основе, расплавив ее поверхностный слой. Задержка по времени связана с тем, что тонкий слой реакционной смеси, прилегающий к металлической подложке, находится в особых тепловых и гидродинамических условиях (отвод тепла в подложку и прилипание). Поскольку этот слой не может прореагировать и попасть в расплав раньше, чем расплавится подложка, он служит тепловым сопротивлением между расплавом и подложкой. Таким образом, можно предположить, что до момента начала плавления подложки тепловое взаимодействие расплава с основой осуществляется через некоторое тепловое сопротивление δ/λ , которое затем исчезает.

Если горение шихты протекает в кинетическом режиме, то в момент выхода волны горения к подложке степень превращения в расплаве $\eta \approx 1$. В этот момент, если время сгорания насыпки шихты больше характерного времени фазоразделения t_i , фазоразделение расплава практически завершено. Зависимость эффективного коэффициента теплопередачи α_k через горизонтальный плоский слой гомогенной нереагирующей жидкости с развитой стационарной конвекцией от Ra известна [14, 15]:

$$\alpha_k \approx \alpha_0 [1 + 0,1 (Ra)^{0,3}] \quad (\text{для } Ra \geq 10^4). \quad (1)$$

Здесь $\alpha_0 = \lambda/l$ — коэффициент теплопередачи в отсутствие конвекции.

Сравнение характерных времен охлаждения конвектируемой жидкости τ^0 и затухания в ней конвекции τ_* , когда убирается инициировавший движение перепад температур ΔT ($\tau_*/\tau^0 = 4,73 \cdot 10^{-3} Ra^{0,46} Pr^{-0,14}$ [16]), показывает, что (при $Ra \geq 10^6$ и $Pr \leq 10^2$) $\tau_*/\tau^0 > 1$, т. е. остывание жидкости происходит раньше, чем в ней затухает конвекция. Поскольку в рассматриваемом случае движущая сила конвекции ΔT действует на всем протяжении процесса взаимодействия, то соотношение $\tau_* > \tau^0$ должно выполняться и при $Ra < 10^6$. Таким образом, можно считать $Ra \approx \text{const}$ в процессе прогрева и плавления подложки. Кроме того, для простоты можно предположить, что значения Ra для слоев жидких металла и шлака одинаковы (так как α слабо зависит от Ra).

Математическая постановка задачи

На основании сделанных в предыдущих разделах предположений формулируется следующая математическая модель взаимодействия двухфазного горячего расплава продуктов горения с металлической подложкой (рис. 2). Рассматривается плоская одномерная слоевая система:

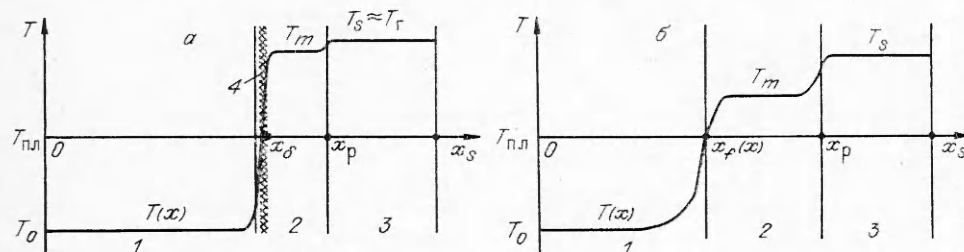


Рис. 2. Модель взаимодействия двухфазного расплава продуктов горения с металлической подложкой.

а) до начала плавления подложки; б) в процессе ее плавления. 1 — подложка; 2 — жидкий металл; 3 — жидкий шлак; 4 — промежуточный слой.

$0 \leq x \leq x_f(t)$ — металлическая подложка; $x_f \leq x \leq x_\delta$ — промежуточный теплоизоляционный слой; $x_\delta \leq x \leq x_p$ — жидкий металл — целевой продукт горения; $x_p \leq x \leq x_s$ — жидкий шлак. Вектор силы тяжести направлен по оси Ox от шлака к подложке.

Динамика температурного поля в период времени от нуля до момента начала плавления подложки $t_{пл}$ на участке $[0, x_s]$ описывается следующей системой уравнений: при $0 \leq t \leq t_{пл}$

$$x \in [0, x_\delta]: (c\rho)_n(x) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(x) \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (2)$$

$$x = 0: \lambda_n \frac{\partial T}{\partial x} = S_0 (T(0) - T_0), \quad (3)$$

$$x = x_\delta: \lambda_\delta \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha_m (T_m - T(x)), \quad (4)$$

$$x \in [x_\delta, x_p]: (c\rho)_m \Delta_m^0 \frac{dT_m}{dt} = -\alpha_m (T_m - T(x_\delta)) + \alpha_s (T_p - T_m), \quad (5)$$

$$x \in [x_p, x_s]: (c\rho)_s \Delta_s \frac{dT_s}{dt} = -\alpha_s (T_s - T_p) + S_1 (T_s - T_0). \quad (6)$$

На поверхности раздела жидких металла и шлака ($x = x_p$) тепловые потоки слева и справа равны: $\alpha_m (T_p - T_m) = \alpha_s (T_s - T_p)$. Отсюда

$$T_p = \frac{T_m + \frac{\alpha_s}{\alpha_m} T_s}{1 + \frac{\alpha_s}{\alpha_m}}. \quad (7)$$

В (2) теплофизические константы — кусочно-постоянные функции, скачкообразно меняющиеся при переходе через x_f из металлической основы в теплоизоляционный слой. В (1)–(7) S_0, S_1 — коэффициенты теплообмена подложки и шлака с окружающей средой; λ_n и λ_δ — коэффициенты теплопроводности подложки и промежуточного слоя; $(c\rho)_m, (c\rho)_s, (c\rho)_n$ — теплоемкости жидких металла, шлака и подложки; Δ_m^0 — толщина жидкого металла при $t=0$; Δ_s — толщина жидкого шлака; α_m, α_s — коэффициенты теплоотдачи из слоя металла и слоя шлака; T_p — температура поверхности раздела металла и шлака; T_m и T_s — их температуры.

$$\text{При } t = 0: x \in [0, x_f], \quad T(x) = T_0, \quad (8)$$

$$x \in [x_f, x_\delta], \quad T(x) = T_0 + (T_r - T_0) \left(1 - \frac{x - x_f}{\delta} \right), \quad (9)$$

$$x \in [x_\delta, x_s], \quad T_m = T_s = T_r, \quad (10)$$

где T_0 — температура окружающей среды; T_r — начальная температура расплава; $\delta = (x_\delta - x_f)$ — толщина промежуточного слоя, михельсоновский профиль в нем заменен для простоты линейным.

При достижении верхней поверхностью подложки температуры плавления в момент $t = t_{пл}$ промежуточный слой «мгновенно» распадается, и при $t > t_{пл}$ температурная динамика описывается следующей системой:

$$x \in [0, x_f(t)]: (c\rho)_n \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_n \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (11)$$

$$x = 0: \lambda_n \frac{\partial T}{\partial x} = S_0 (T(0) - T_0), \quad (12)$$

$$x = x_f(t): \lambda_n \frac{\partial T}{\partial x} - \rho_n L \frac{dx_f}{dt} = \alpha_m (T_m - T_{пл}), \quad (T(x_f) \equiv T_{пл}), \quad (13)$$

$$x \in [x_f(t), x_p]: \frac{d}{dt}(\Delta_m(t)(T_m - T_{пл})) = -\alpha_m(T_m - T_{пл}) + \frac{\alpha_m \alpha_s}{\alpha_m + \alpha_s}(T_s - T_m), \quad (14)$$

$$x \in [x_p, x_s]: (c\rho)_s \Delta_s \frac{dT_s}{dt} = -\frac{\alpha_m \alpha_s}{\alpha_m + \alpha_s}(T_s - T_m) - S_1(T_s - T_0), \quad (15)$$

где L — удельная теплота плавления материала подложки, а

$$\Delta_m(t) \equiv \Delta_m^0 + x_f(0) - x_f(t) \quad (16)$$

— толщина слоя жидкого расплава металла (изменением плотности при плавлении пренебрегаем).

Системы (2)–(10) и (11)–(16) исследовались численно в безразмерном виде. За характерный размер принималась начальная толщина подложки $x - x_f(0)\xi$; за характерное время — время ее прогрева $t = ((c\rho)_n x_f^2(0)/\lambda_n)\tau$; температурное поле обезразмеривалось следующим образом: $T_i = T_{пл} + T_A \Theta_i$, где под T_i соответственно подразумеваются T_0, T_m, T_s, T_r, T ; $T_A = 300$ К — масштабный множитель. Расчет проводился при $S_0 \neq 0$; $S_1 = 0$. Счет прекращался, если $\max T(x_f) < T_{пл}$ (при плавлении не происходило), в противном случае — либо при расплавлении всей подложки, либо в момент t_e , когда скорость фронта плавления обращалась в нуль. Средний химический состав покрытия (доля материала подложки): $\Delta_m^0/\Delta_m(t_e)$.

Для вычисления α_m использовали (1), где принималось $\alpha_0 = \lambda_m/\Delta_m^0$, $Ra = 10^6 \div 10^9$, $\lambda_s = (0,1 \div 0,01)\lambda_m$. Причем при $\lambda_s = 0,01\lambda_m$ температура шлака за время плавления подложки практически не изменялась, поэтому в дальнейшем использовалось значение $\lambda_s = 0,1\lambda_m$, которое и фигурирует в приводимых ниже зависимостях. Для всех четырех слоев значение $(c\rho)_t$ принималось равным величине для твердого железа, $S_0 = 10^{-3}(\lambda_n/x_f(0))$, $\Delta_s = 2\Delta_m^0$, $\lambda_m = \lambda_n$, $\lambda_\delta = 0,1\lambda_n$, $T_0 = 300$ К, $T_{пл} = 1800$ К.

При численном решении систем (2)–(10) и (11)–(16) уравнения теплопроводности (2), (11) аппроксимировались на равномерной сетке с постоянным шагом $h_s \leq 0,02$. Системы решались по неявной схеме с «весами» ($\sigma = 0,9$) с применением метода прогонки [17].

Результаты численного анализа

При численном анализе математической модели основное внимание было уделено критическим условиям, при которых осуществляется приплавление, и зависимости глубины проплавления от массы и температуры расплава.

На рис. 3, а представлена зависимость критической начальной температуры расплава $\Theta_{кр}$, ниже которой приплавление не происходит, от толщины промежуточного слоя δ . Штриховой линией обозначена граница между областями I и II. В области I содержащегося в расплаве тепла достаточно для прогрева всей подложки до $T_{пл}$ при установлении в адиабатических условиях теплового равновесия, а в области II тепла не хватает. Увеличение δ уменьшает интенсивность теплового потока из расплава, что приводит к повышению $\Theta_{кр}$. С ростом δ зависимость $\Theta_{кр}(\delta)$ становится все более пологой, различие между кривыми 1 и 2 исчезает, что отражает смену режимов теплового взаимодействия. Действительно, в области II приплавление происходит при таком быстром подводе тепла, что оно не успевает перераспределиться по всему объему подложки. Поэтому здесь $\Theta_{кр}$ сильно зависит от параметров, определяющих интенсивность теплового напора (Ra и δ). Наоборот, в области I зависимость от этих параметров более слабая, а в адиабатической системе она вообще пропадает.

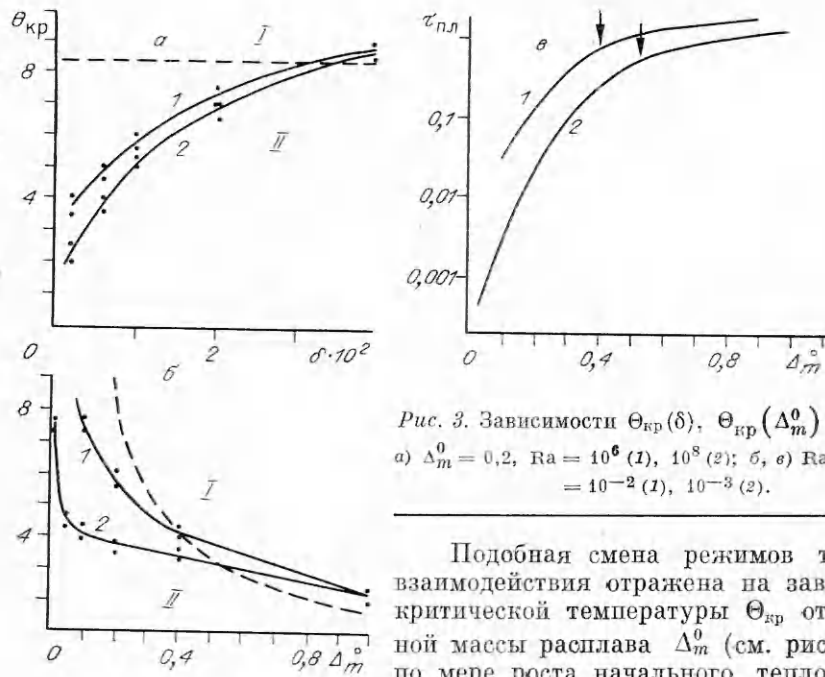


Рис. 3. Зависимости $\Theta_{кр}(\delta)$, $\Theta_{кр}(\Delta_m^0)$ и $\tau(\Delta_m^0)$.
 а) $\Delta_m^0 = 0,2$, $Ra = 10^6$ (1), 10^8 (2); б, в) $Ra = 10^6$, $\delta = 10^{-2}$ (1), 10^{-3} (2).

Подобная смена режимов теплового взаимодействия отражена на зависимости критической температуры $\Theta_{кр}$ от начальной массы расплава Δ_m^0 (см. рис. 3, б) — по мере роста начального теплосодержания расплава снижается роль интенсивных факторов (в данном случае δ). На рис. 3, в изображена зависимость времени начала плавления $\tau_{пл}$ от Δ_m^0 при $\Theta_n \sim \Theta_{кр}$ (здесь и далее стрелками отмечена граница между областями I и II). Видно, что в области II плавление начинается в момент времени $\tau_{пл} \ll 1$, а в области I $\tau_{пл} \approx 1$. Другая временная характеристика процесса теплового взаимодействия расплав — подложка — момент окончания плавления τ_e . В зависимости от соотношения времен $\tau_{пл}$, τ_e и $\tau_0 = 1$ можно выделить следующие режимы теплового взаимодействия:

— «быстрое» взаимодействие, когда $\tau_{пл} < \tau_e \ll 1$ (реализуется только в области II);

— «медленное» взаимодействие, $1 \approx \tau_{пл} < \tau_e$ (реализуется только в области I);

— промежуточный при $\tau_{пл} < 1 \approx \tau_e$ (область I). В отличие от медленного режима параметры, определяющие интенсивность потока тепла, таковы, что плавление начинается, как и в быстром режиме, раньше прогрева всей массы подложки. Прогрев же последней завершается уже в процессе плавления (рис. 4).

Удобство такой классификации иллюстрируется на следующих зависимостях. На рис. 5, а представлена зависимость глубины проплавления подложки γ от начальной температуры расплава Θ_n . Стрелками указаны значения Θ_n , соответствующие границе областей. Для «холодных», больших по объему смесей (кривая 1) взаимодействие носит ярко выраженный критический характер, приплавления или нет, или при небольшом увеличении Θ_n подложка расплавляется целиком, т. е. в данном случае взаимодействие протекает в медленном режиме. Для массивных подложек зависимость $\gamma(\Theta_n)$ показана кривой 4, плавление протекает в быстром режиме. Видно, что при $\Theta_n > \Theta_{кр}$ реализуется линейный участок зависимости. Наиболее интересны кривые 2, 3, которые попадают в переходную между I и II область параметров. При $\Theta_n = \Theta_{кр}$ γ изменяется скачком от нуля до некоторого γ' ; затем следует практически линейный участок зависимости $\gamma(\Theta_n)$ при $\Theta_n > \Theta_{кр}$:

$$\gamma = \beta_0 \Theta_n - \Theta',$$

где β_0 — некоторый коэффициент пропорциональности; Θ' — отрезок, отсекаемый на оси ординат продолжением линейного участка $\gamma(\Theta_n)$.

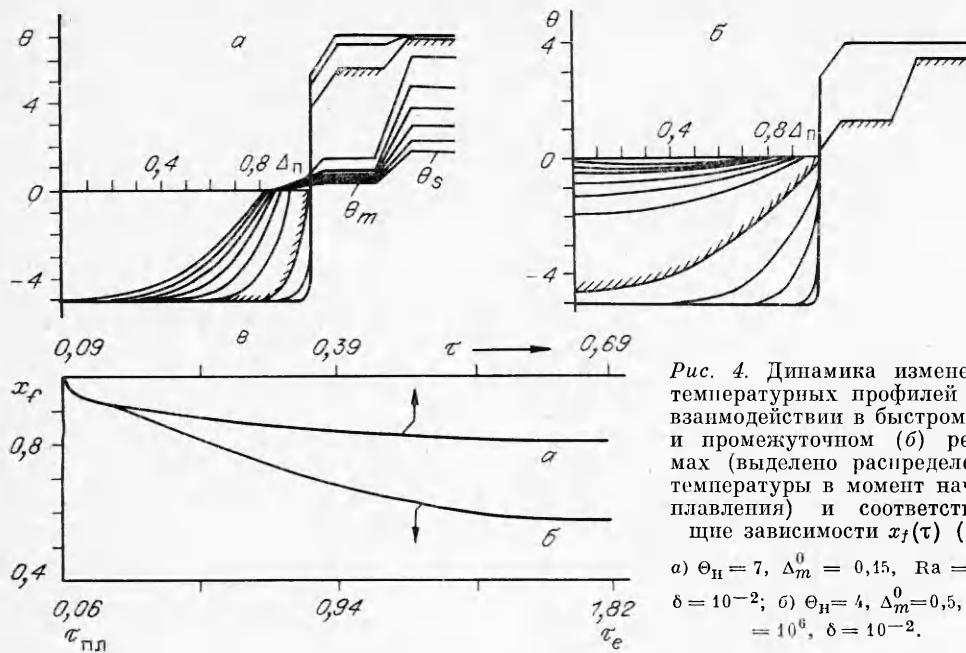


Рис. 4. Динамика изменения температурных профилей при взаимодействии в быстром (а) и промежуточном (б) режимах (выделено распределение температуры в момент начала плавления) и соответствующие зависимости $x_f(\tau)$ (в).

а) $\Theta_H = 7$, $\Delta_m^0 = 0,15$, $Ra = 10^6$, $\delta = 10^{-2}$; б) $\Theta_H = 4$, $\Delta_m^0 = 0,5$, $Ra = 10^6$, $\delta = 10^{-2}$.

После установления достаточно большой начальной температуры и перехода в область I время взаимодействия становится сравнимым с τ_0 , линейный участок вырождается, подложка плавится целиком. Другими словами, линейный участок вырождается при переходе из быстрого в промежуточный режим взаимодействия.

На рис. 5, б представлены зависимости $\gamma(\Delta_m^0)$ для различных Θ_H . Они также характеризуются наличием критических масс шихты $\Delta_{кр}$, ниже которых приплавания нет. Для «горячих» расплавов (кривые 1—3) взаимодействие в области II протекает в быстром режиме (см. рис. 5, в), причем зависимости $\gamma(\Delta_m^0)$ ведут себя аналогично $\gamma(\Theta_H)$:

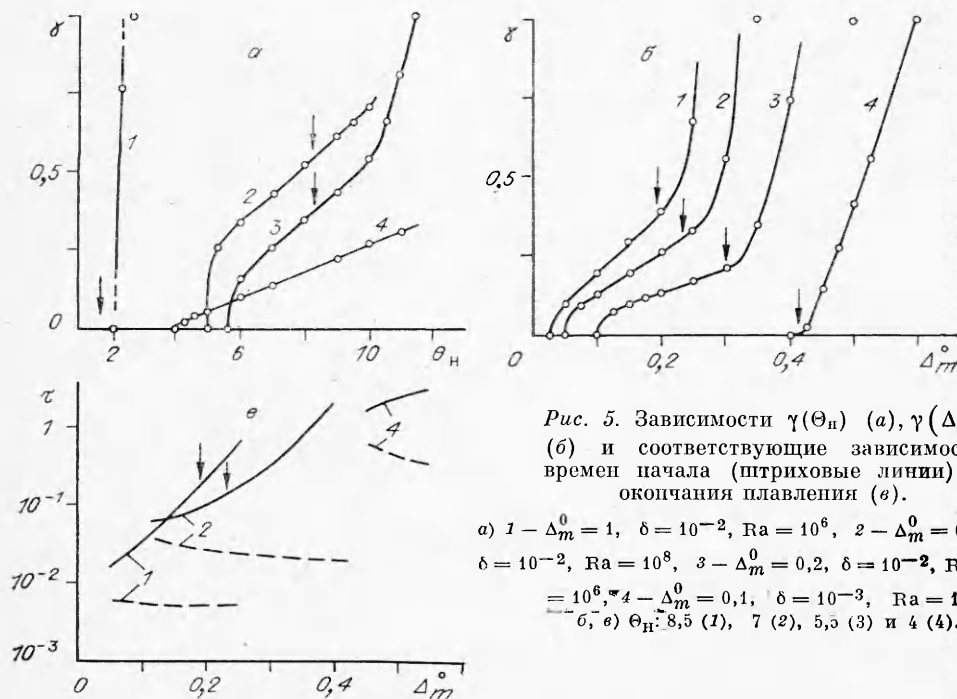


Рис. 5. Зависимости $\gamma(\Theta_H)$ (а), $\gamma(\Delta_m^0)$ (б) и соответствующие зависимости времен начала (штриховые линии) и окончания плавления (в).

а) 1 — $\Delta_m^0 = 1$, $\delta = 10^{-2}$, $Ra = 10^6$, 2 — $\Delta_m^0 = 0,2$, $\delta = 10^{-2}$, $Ra = 10^8$, 3 — $\Delta_m^0 = 0,2$, $\delta = 10^{-2}$, $Ra = 10^6$, 4 — $\Delta_m^0 = 0,1$, $\delta = 10^{-3}$, $Ra = 10^6$; б, в) Θ_H : 8,5 (1), 7 (2), 5,5 (3) и 4 (4).

при $\Delta_m^0 > \Delta_{кр}$ $\gamma(\Delta_m^0) = \beta_\Delta \Delta_m^0 - \Delta'$. Отсюда доля материала подложки в покрытии

$$c_0(\Delta_m^0) = \frac{\Delta_m^0}{\gamma + \Delta_m^0} = \frac{i}{(1 + \beta_\Delta) - \Delta'/\Delta_m^0}.$$

Из графиков видно, что продолжения линейных участков сходятся практически в нуле, а соотношение между величинами Δ' , β_Δ и Δ_m^0 (бóльших $\Delta_{кр}$) таково, что c_0 слабо зависит от Δ_m^0 . Причем приближение $c_0 \simeq 1/(\beta_\Delta + 1) \neq f(\Delta_m^0)$ выполняется в быстром режиме взаимодействия тем точнее, чем выше начальная температура расплава. Для «горячих» смесей средний химический состав покрытия в этом режиме не зависит от массы шихты, а определяется только температурой ее горения, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 1, б).

При дальнейшем увеличении Δ_m^0 система переходит в область I (реализуется промежуточный режим взаимодействия), линейный участок вырождается, подложка плавится целиком.

Для «холодных» расплавов (кривая 4) плавление реализуется только в области I. Взаимодействие протекает в промежуточном и медленном режимах. Подложка частично ($0 < \gamma < 1$) плавится только в узком диапазоне значений Δ_m^0 .

Результаты численного анализа свидетельствуют о том, что предложенная модель адекватно описывает и объясняет такие экспериментальные факты, как наличие критических значений температуры и массы расплава, ниже которых приплавление не происходит; влияние на эти значения свойств шихты, составляющей прилегающей к подложке слой; критичность глубины проплавления подложки; независимость среднего химического состава покрытия от массы шихтовой насыпки (в определенном диапазоне масс).

Выводы

1. При горении высококалорийных металлотермических смесей возникает естественная конвекция, интенсивность которой соответствует $Ra \geq 10^5 \div 10^8$. Она возникает практически сразу после иницирования горения, поэтому оказывает влияние на все составляющие процесса формирования литого СВС-покрытия. Зависимость горения от конвекции сказывается, по-видимому, в расширении области параметров, при которых реализуется кинетический режим реакции.

2. Тепловое взаимодействие расплав — подложка в первые моменты времени осуществляется через промежуточный слой шихты и газа, свойства которого существенны в определении критических условий приплавления. С учетом этого предложена модель теплового взаимодействия расплав — подложка в приближении, что в момент выхода волны горения к подложке процессы горения и фазоразделения завершены.

3. Численный анализ модели свидетельствует об адекватности модели реальному процессу, поскольку ряд следствий из нее совпадает с известными экспериментальными фактами. Кроме того, анализ модели позволил выделить три режима теплового взаимодействия.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность Ю. А. Гальченко, К. Г. Шкадинскому, Э. А. Штесселю за содействие в проведении работы, полезные обсуждения и консультации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет поисков и находок/АН СССР. ИСМ.— Препр.— Черноголовка, 1989.— 92 с.
2. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Игнатенко Г. Ф. и др. Алюминотермия.— М.: Металлургия, 1978.— 428 с.
3. Бузаев А. М., Гальченко Ю. А., Вишнякова Г. А. и др. // Изв. АН СССР. Металлы.— 1986.— № 5.— С. 178—182.

4. Мамян С. С., Мержанов А. Г. Термодинамический анализ возможности металлотермического восстановления окислов металлов в режиме горения/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1978.
5. Юхвид В. И., Бровинская И. П., Мержанов А. Г. Влияние давления на закономерности горения плавящихся гетерогенных систем // ФГВ.— 1983.— 19, № 3.— С. 30—32.
6. Лисин Ф. Н., Еловик Г. Н. // Изв. АН СССР. Металлы.— 1979.— № 5.— С. 33.
7. Маурах М. А., Митин С. М. Жидкие тугоплавкие окислы.— М.: Металлургия, 1979.— С. 109.
8. Белащенко Д. К. Явления переноса в жидких металлах и полупроводниках.— М.: Атомиздат, 1970.— С. 47, 112.
9. Юдаев Б. Н. Теплопередача.— 2-е изд.— М.: Высш. шк., 1981.— 319 с.
10. Мержанов А. Г., Штессель Э. А. // Докл. АН СССР.— 1970.— 191, № 4.— С. 779.
11. Околович Е. В. Горение гетерогенных систем с плавящимися негазифицирующими компонентами. Канд. дис.— Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1970.— 128 с.
12. Алдушин А. П., Мержанов А. Г., Хайкин Б. И. // Докл. АН СССР.— 1972.— 204, № 5.— С. 1139—1142.
13. Булаев А. М., Степанов Б. В. Взаимодействие высокотемпературного двухфазного расплава с металлической подложкой // АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1987.— 38 с.
14. Гребер Г., Эрк С., Григуль У. Основы учения о теплообмене.— М.: ИЛ, 1958.
15. Штессель Э. А. Химическая естественная конвекция/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1977.
16. Мержанов А. Г., Прибыткова К. В., Штессель Э. А. // Изв. АН СССР. МЖГ.— 1975.— 4.— С. 563—568.
17. Самарский А. А. Введение в численные методы.— М.: Наука, 1982.— С. 236.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 26/II 1992

УДК 546.07 : 541.412

Б. М. Вольпе, В. В. Евстигнеев

ОСОБЕННОСТИ СВС В СЛОЖНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

На основании измерения температуры и скорости горения, а также изучения структуры продукта исследованы особенности взаимодействия в сложной СВС-системе, рассчитанной на образование пористого проницаемого материала с гетерогенным каркасом.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) позволил получить ряд перспективных материалов на основе интерметаллических соединений [1]. Однако получение компактного (либо пористого с компактным каркасом) материала без дополнительного воздействия на реакционную среду возможно лишь в системах, для которых адиабатическая температура горения не ниже температуры плавления продукта [2]. Вместе с тем существует ряд практически привлекательных интерметаллидов (например, соединения в системе $Ti + Al$), для которых указанное условие не выполняется. Получение компактного материала в таких системах возможно на основе подхода, предполагающего расширение реакционной системы дополнительным компонентом, вступающим хотя бы с одним из основных компонентов в экзотермическую реакцию, тепловыделения которой достаточно для формирования компактной структуры продукта, в данном случае многофазного (гетерогенного).

Реализация предлагаемого подхода требует изучения комплекса термокинетических параметров взаимодействия в расширенной системе в функции начальных условий и степени обогащения системы дополнительным компонентом. Разработка на основе сложной системы нового материала (в данной работе — пористого, проницаемого) предполагает в качестве одной из основных задач подбор стандартных компонентов, обеспечивающих синтез по оптимальному с точки зрения структурных