

В. К. Смоляков

О МОДЕЛИРОВАНИИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА В ПРЕСС-ФОРМАХ

На основе механики гетерогенных сред построена модель самораспространяющегося высокотемпературного синтеза под действием постоянной нагрузки. Модель учитывает разрыхляющее действие фильтрующегося в порах газа, спекание и объемные изменения конденсированной фазы при химическом реагировании. Определены условия компактирования при жидко- и твердофазном реагировании.

Получение неорганических тугоплавких продуктов, имеющих малую пористость, является важной технологической задачей. Одним из перспективных приемов достижения высокой плотности продуктов может быть совмещение самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с прессованием [1, 2]. В настоящей работе предлагается математическая модель такого процесса.

Постановка задачи

Рассмотрим горение малогазовой смеси в теплоизолированной, абсолютно гладкой жесткой пресс-форме. К пуансону, имеющему поджигающее устройство, приложена постоянная нагрузка N . В дне пресс-формы имеются отверстия, обеспечивающие беспрепятственный газообмен с внешней средой летучих продуктов и содержащегося в порах газа. Распространение фронта химической реакции и уплотнение смеси при достаточном удалении зоны горения от пуансона и от дна пресс-формы можно рассматривать в квазистационарном приближении [2—4].

Математическая модель процесса, использующая представления механики гетерогенных сред [5], включает уравнения сохранения массы, импульса в газовой и конденсированной фазах, энергии и уравнение химической реакции [6—8]:

$$\frac{d}{dz} [m\rho_1(u + v_1)] = \mu I, \quad (1)$$

$$\frac{d}{dz} [(1 - m)\rho_2(u + v_2)] = -\mu I, \quad (2)$$

$$\frac{d}{dz} [(1 - m)\rho_2\alpha(u + v_2)] = I, \quad (3)$$

$$m\rho_1(u + v_1) \frac{dv_1}{dz} = -m \frac{dp}{dz} - F_1 - F_2 + \mu I(v_2 - v_1), \quad (4)$$

$$(1 - m)\rho_2(u + v_2) \frac{dv_2}{dz} = -(1 - m) \frac{dp}{dz} + F_1 + F_2 + \frac{d\sigma^*}{dz}, \quad (5)$$

$$[c_1\rho_1m(u + v_1) + c_2\rho_2(1 - m)(u + v_2)] \frac{dT}{dz} = \frac{d}{dz} \left(\lambda \frac{dT}{dz} \right) + QI, \quad (6)$$

$$(u + v_2) \frac{d\alpha}{dz} = k(T) F(\alpha), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} z = -h_2: v_2 = 0, T = T_0, m = m_0, \alpha = 0, p = p_0, \\ z = h_1: v_1 = v_2, \alpha = 1, dT/dz = dp/dz = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

В (1)–(8) приняты следующие обозначения и соотношения: m — пористость; z — координата; h_1, h_2 — расстояние от фронта горения ($z = 0$) до пуансона и дна пресс-формы; α — глубина превращения; v_i, ρ_i — скорости и плотности газовой ($i = 1$) и конденсированной ($i = 2$) фаз (величина ρ_2 связана с плотностями смеси ρ_c и продукта ρ_n выражением $\rho_2 = \rho_c\rho_n / [\rho_n + \alpha(\rho_c - \rho_n)]$); u — скорость горения; I — массовая скорость

образования конденсированного продукта; μ — доля газообразного продукта или летучих примесей на единицу массы конденсированного продукта; c_1 — теплоемкость газа; $c_2 = c_n \alpha + c_c (1 - \alpha)$, c_n , $c_c = c_k + \psi L_n \delta (T_n - T)$ — теплоемкости конденсированной фазы, продукта и смеси; ψ — массовая доля легкоплавкого компонента; L_n , T_n — теплота и температура плавления; $\delta (T_n - T)$ — дельта-функция; T — температура; $\sigma_* = (1 - m)(\sigma + p) + p_n$ — приведенное напряжение в конденсированной фазе, характеризующее передачу импульса через контактные поверхности; σ — полное напряжение в конденсированной фазе; $p = \rho_1 RT/M$ — давление газа; M — молекулярная масса газа; $p_n = 3\varepsilon (1 - m)^2 / R_0$ — эффективное лапласово давление в конденсированной фазе, определяющее интенсивность спекания, [9]; R_0 — характерный размер элемента пористой структуры; ε — поверхностное натяжение; Q — тепловой эффект реакции; $k(T) = k_0 \exp(-E/RT)$, k_0 , E — константа, предэкспонент и энергия активации химической реакции; $F(\alpha)$ — кинетический закон взаимодействия; $\lambda \approx \lambda_0 (1 - m)$ — коэффициент теплопроводности; λ_0 — константа; F_1 , F_2 — силы инерционного и вязкого взаимодействия фаз, которые представим в виде [5]:

$$\begin{aligned} F_1 &\approx -(1 - m) \mu I (v_2 - v_1), \\ F_2 &\approx \frac{3\mu_1}{16R_0^2} (1 - m) m (v_1 - v_2) \operatorname{Re} C, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\operatorname{Re} = 2\rho_1 R_0 |v_1 - v_2| / \mu_1$ — число Рейнольдса; μ_1 — вязкость газа; $C \approx 200(1 - m) / m^2 \operatorname{Re}$ — коэффициент сопротивления.

Для вязкого течения

$$\sigma = -p - p_n + 2\eta \frac{dv}{dz}, \quad (10)$$

$\eta = \eta_*(T) f(\varphi)$ — вязкость суспензии, состоящей из тугоплавкой и легкоплавкой (или пластичной) составляющих; $\eta_*(T) = \eta_0 \exp(E_*/RT)$, η_0 , E_* — вязкость, предэкспонент и энергия активации вязкости текучей составляющей; $f(\varphi)$ — функция стесненности, отражающая влияние объемной доли тугоплавкой составляющей

$$\varphi = \frac{\varphi_0 (1 - \alpha) + \alpha \rho_c / \rho_n}{1 - \alpha + \alpha \rho_c / \rho_n},$$

φ_0 — начальное значение. Интегрируя (1) — (3) с использованием граничных условий (8), имеем

$$v_1 = \frac{m_0 \rho_0 (u + v_{10})}{m \rho_1} + \frac{(1 + m_0) \rho_c u}{m \rho_1} \frac{\alpha \mu}{(1 + \alpha \mu)} - u, \quad (11)$$

$$v_2 = \frac{(1 - m_0) u \rho_c}{(1 - m) \rho_2 (1 + \alpha \mu)} - u, \quad (12)$$

$$I = (1 - m_0) u \rho_c \frac{d}{dz} \left(\frac{\alpha}{1 + \alpha \mu} \right). \quad (13)$$

Скорость истечения газа из образца через пронцаемое дно пресс-формы

$$v_{10} = \frac{(1 - m_0) \rho_c u}{(1 + \mu) m_0 \rho_0} \left[\frac{m_R \rho_R}{(1 - m_R) \rho_n} - \mu \right] - u \quad (14)$$

зависит от пористости m_R и плотности газа ρ_R у пуансона.

Интегрирование (6) с учетом (8), (11) — (13) в предположении независимости теплового эффекта от температуры ($c_n = c_k (1 + \mu) - c_{1\mu}$) дает температуру горения

$$T_r = T_0 + \frac{\rho_c u (1 - m_0) [Q / (1 + \mu) - \psi L_n I]}{c_1 m_0 \rho_0 (u + v_{10}) + c_R \rho_c (1 - m_0) u}. \quad (15)$$

Для оценок вместо (15) можно использовать выражение

$$T_{\Gamma} \approx T_0 + \frac{Q/(1+\mu) - \psi L_{\Pi}}{c_k - c_1 \mu / (1+\mu)}, \quad (16)$$

которое получено с использованием следующего из (14) приближения

$$u + v_{10} \approx - \frac{\mu \rho_c u (1 - m_0)}{(1 + \mu) m_0 \rho_0}.$$

Как следует из (16), истечение газа через исходную смесь увеличивает температуру горения.

Анализ [7] показывает, что в (4), (5) можно пренебречь источниками и инерционными членами. Тогда из (14) получим уравнение стационарной фильтрации

$$\frac{dp}{dz} = - \frac{3\mu_1}{16R_0^2} (1 - m) (v_1 - v_2) \text{Re } C, \quad (17)$$

а сумма уравнений (4), (5) дает уравнение равновесия

$$\frac{d}{dz} [(1 - m)\sigma + p_{\Pi} - mp] = 0. \quad (18)$$

Учитывая, что на пуансоне задана нагрузка N , а на дне пресс-формы — свободный газообмен с внешней средой, из (18) получим

$$(1 - m)\sigma + p_{\Pi} - mp = -N - m^* p_0. \quad (19)$$

где m^* — пористость дна пресс-формы. Используя реологическое соотношение (10) и вычисляя скорость деформации dv_2/dz из (12), получим

$$\frac{dm}{dz} = \frac{[\rho_{\Pi}(1+\mu) - \rho_c] \rho_2 (1-m)}{\rho_c \rho_{\Pi} (1+\alpha\mu)} \frac{d\alpha}{dz} + \frac{(p - N - m^* p_0 - mp_{\Pi}) \rho_2 (1-m) (1+\alpha\mu)}{2\eta (1-m_0) u \rho_c}, \quad (20)$$

определяющее изменение пористости в результате совместного действия всех исследуемых факторов — спекания, разрыхляющего действия фильтрующегося газа, изменения объема конденсированной фазы при химическом превращении и внешней нагрузки. Так как расстояние от зоны горения до торцов образца превышает толщину фронта ($h_1, h_2 \gg a/u$, a — температуропроводность), основное сопротивление фильтрации приходится на холодную смесь. Поэтому давление во фронте p_* можно считать постоянным, и в выражении (20), определяющим изменение пористости в волне горения, полагать $p = p_*$.

Анализ уравнения (20) для характерных значений величин

$$\mu \sim 0,01, \quad \rho_c \approx \rho_{\Pi} \sim 10^4 \text{ кг/м}^3, \quad \varepsilon \sim 1 \text{ Н/м}, \quad R_0 \sim 10^{-4} \text{ м},$$

$p_0 \sim 10^6$ Па, $u \sim 10^{-2}$ м/с показывает, что в системе с легкоплавким компонентом ($\eta_*(T_{\Pi}) \sim 10^{-3}$ Па·с), когда температуру плавления можно считать естественной «обрезкой» химического взаимодействия и структурных превращений, второе слагаемое в начальный момент значительно больше первого. Это означает, что в начальный момент изменение пористости происходит в результате совместного действия спекания, разрыхления и прессования, которые обеспечивают быстрое установление примерного равновесия между перечисленными силами. Глубина превращения при этом практически равна нулю.

Для большинства малогазовых систем, реагирующих в обычных условиях, т. е. без подогрева и разбавления смеси легкоплавкими добавками, $\varphi_0 \sim 0,3$, а конечный продукт твердый. Поэтому критическая глубина превращения α_* , при которой теряется текучесть, мала. Например, для $f(\varphi) = 1/(1-5\varphi/2)$ [9] $\alpha_* \sim 0,1$. Дальнейшее изменение пористости связано с разницей плотностей.

Таким образом, на начальном этапе условие равновесия

$$p_* - N - m^* p_0 - m_{к0} \rho_{\Pi} = 0, \quad (21)$$

следующее из (20), определяет $m_{к0}$ — пористость после установления равновесия между спеканием, разрыхлением и прессованием. На втором этапе изменение пористости находится из (20) для $\eta = \infty$ при условии $\alpha = 0$: $\bar{m} = m_{к0}$, что дает

$$m = 1 - (1 - m_{к0}) [1 + \alpha(\rho_c - \rho_{\Pi})/\rho_{\Pi}] / (1 + \alpha\mu). \quad (22)$$

Конечная пористость образца

$$m_k = 1 - (1 - m_{к0}) \rho_c / [\rho_{\Pi} (1 + \mu)]. \quad (23)$$

Если конечный продукт взаимодействия остается текучим, то второй член в правой части (20) остается определяющим все время. Физически это означает, что нарушение равновесия между силами спекания, прессования и разрыхления, вызванное объемными изменениями конденсированной фазы при химическом реагировании, успевает быстро релаксировать. Конечная пористость в этом случае определена уравнением (21), в котором нужно положить $m_{к0} = m_k$.

Скорость горения для узких зон реакции находится в (6), (7) с учетом соотношений (11) — (13):

$$u^2 = \frac{\lambda_0 k(T_r) RT_r^2 (1 + \mu)}{Q \rho_c^2 (1 - m_0)^2 EB_1}, \quad (24)$$

$$B_1 = \int_0^1 \frac{(1 - \alpha) d\alpha}{\rho_z (1 - m)^2 F(\alpha) (1 + \alpha\mu)^2}. \quad (25)$$

Уравнение фильтрации для холодной части прессовки имеет вид

$$\frac{dp}{dz} = \frac{150 (1 - m_0)^2 \mu_1 u}{4m_0^2 R_*^2} \left[1 + \frac{(1 - m_0) \rho_c \mu}{m_0 \rho_1 (1 + \mu)} \right] \approx \frac{150 (1 - m_0)^3 \mu \mu_1 \rho_c RT_0}{4m_0^3 R_*^2 p M (1 + \mu)}, \quad (26)$$

где эффективный размер смеси двух порошков А, В [10]

$$R_* = \frac{R_A R_B [c_0 \rho_B + (1 - c_0) \rho_A]}{c_0 \rho_B R_B + (1 - c_0) \rho_A R_A},$$

c_0 — массовая концентрация реагента А в исходной смеси. В линейном приближении решение (26), определяющее давление газа во фронте:

$$p_* \approx p_0 + \frac{150 (1 - m_0)^3 \rho_c \mu \mu_1 u h_z^2}{4m_0^3 R_*^2 (1 + \mu) \rho_z}. \quad (27)$$

Частные модели

Из уравнения (20), которое описывает общий случай структурных изменений, легко получить ряд частных моделей, имеющих самостоятельный интерес.

Прежде всего отметим, что при $N = 0$, $m^* = 1$, т. е. без внешней нагрузки на пуансон и полностью открытом дне пресс-формы, уравнение (20) сводится к ранее рассмотренным ситуациям при горении безгазовой ($\mu = 0$) [6] и малогазовой ($\mu \neq 0$) [8] смесей без прессования.

При твердофазном горении вязкость конденсированной фазы велика ($\eta_*(T_r) \sim 10^6 \div 10^{10}$ Па·с), и заметное изменение пористости возможно при значительном усилии прессования [3], превосходящем давление газа и лапласово давление. В этом случае уравнение (20) принимает вид

$$\frac{dm}{dz} = \frac{[\rho_{\Pi} (1 + \mu) - \rho_c] \rho_z (1 - m)}{\rho_c \rho_{\Pi} (1 + \alpha\mu)} \frac{d\alpha}{dz} - \frac{N \rho_z (1 - m) (1 + \alpha\mu)}{2\eta_*(T) f(\varphi) (1 - m_0) u \rho_c} \quad (28)$$

я содержит рассмотренные ранее модели [2—4] твердофазного безгазового ($\mu = 0$) горения в условиях внешней нагрузки, которые получены на основе представлений механики вязкой сжимаемой жидкости [9, 11]. Модели [2—4] незначительно отличаются друг от друга. В [4] проведен учет разницы плотностей смеси и продукта (в [2, 3] $\rho_{\text{п}} = \rho_{\text{с}}$), а в [2, 3] с использованием функции стесненности учтено влияние химического превращения на вязкость (в [4] $f(\varphi) = 1$). Полученные в [3, 4] соотношения точно соответствуют уравнению (28), если коэффициент эффективной сжимаемой жидкости в [3, 4] $\eta_3(m) = 2\eta_*(1 - m)$.

Чисто твердофазное горение — весьма редкое явление. Более распространены случаи, когда во фронте происходит плавление компонентов или продуктов. Характерный размер твердожидких капель — элементов пористой структуры зависит от многих факторов [7]. В реальных смесях с широким диапазоном распределения частиц по размерам и форме определение R_0 представляет сложную проблему. Пренебрегая спеканием, найдем верхнюю оценку усилия прессования, необходимую для полного компактирования. Из (21) с использованием выражений (22) — (25), (27) для кинетического закона $F(\alpha) = 1 - \alpha$ имеем

$$N = P_0(1 - m^*) + \frac{150\rho_{\text{с}}\mu_1 h_2(1 - m_0)^2(1 - m_{\text{к0}})}{4m_0^3 R_*^2(1 + \mu)\rho_0} \sqrt{\frac{\lambda_0 k(T_{\text{r}}) RT_{\text{r}}^2(1 + \mu)(\rho_{\text{с}} - \rho_{\text{п}})}{Q\rho_{\text{с}}\rho_{\text{п}} E \ln(\rho_{\text{с}}/\rho_{\text{п}})}}. \quad (29)$$

При типичных значениях определяющих параметров основной вклад в величину N вносит второй член. Для жидкофазного продукта в (29) необходимо положить $m_{\text{к0}} = 0$. В случае тугоплавкого продукта, образующегося из жидкого и твердого реагентов (или обоих жидких), полученная для $m_{\text{к0}} = 0$ величина N может не обеспечить максимальное уплотнение. Увеличивающаяся в ходе химического взаимодействия объемная доля твердой фазы приводит к потере гидродинамической текучести суспензии. И, если плотность продукта $\rho_{\text{п}} > \rho_{\text{с}}/(1 + \mu)$, дальнейшее его образование сопровождается увеличением пористости. Конечная пористость образца в этом случае

$$m_{\text{к}} \geq 1 - \frac{\rho_{\text{с}}}{\rho_{\text{п}}(1 + \mu)}.$$

Для получения менее пористых образцов необходимо приложить нагрузку, которая обеспечивает деформирование твердых продуктов. Оценку N можно получить, используя уравнение (28) или более простые модели [2—4]. Эффективным путем уменьшения пористости образца в таких смесях является дополнительный нагрев, способствующий увеличению жидкой фазы, и применение легкоплавких добавок. В последнем случае, однако, изменяется химический состав конечных продуктов. Наличие жидкой фазы и ее количество — главные факторы, определяющие величину необходимой для компактирования продуктов нагрузки.

Развитый подход можно использовать для построения моделей при других конструктивных вариантах организации высокотемпературного синтеза в пресс-формах, например, при газообмене через пуансон, стенки пресс-формы или без газообмена.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richardson G. Y., Rice R. W. et al. Hot pressing of ceramics using self-propagating synthesis // *Ceram. Eng. Sci. Proc.* — 1986. — 7, № 7—8. — P. 761—770.
2. Смоляков В. К. К теории горения безгазовых систем в условиях действия постоянной нагрузки // *ФГВ.* — 1989. — 25, № 5. — С. 69—74.
3. Смоляков В. К. О макроструктурных изменениях при горении безгазовых смесей в пресс-формах // *Там же.* — 1990. — 26, № 2. — С. 73—79.
4. Буцацкий Л. М., Худяев С. И., Шкадинская Г. В. Распространение волны горения по порошковому материалу в условиях прессования // *Там же.* — 1992. — 28, № 1. — С. 58—66.

5. Нигматуллин Р. И. Динамика многофазных сред.— М.: Наука, 1987.— Т. 1.— 464 с.
6. Смоляков В. К. Макроструктурные превращения в процессах безгазового горения // ФГВ.— 1990.— 26, № 3.— С. 55—61.
7. Смоляков В. К. Горение гетерогенных систем, образующих конденсированные продукты, в условиях макроструктурных превращений.— Деп. в ВИНТИ, 27.06.90, № 3672—В90.
8. Смоляков В. К. Изменение пористости при горении гетерогенных систем с частично газообразным продуктом // ФГВ.— 1992.— 28, № 3.
9. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания.— Киев: Наук. думка, 1972.— 149 с.
10. Гольдштик М. А. Процессы переноса в зернистом слое.— Новосибирск: ИТФ, 1984.— 163 с.
11. Ковальченко М. С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением.— Киев: Наук. думка, 1980.— 240 с.

г. Новокузнецк

Поступила в редакцию 20/VI 1992

УДК 536.46

С. А. Кириллов, В. В. Клубович, И. М. Котин, М. М. Кулак

КОНВЕКТИВНЫЙ ТЕПЛОПЕРЕНОС ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАССОВЫХ СИЛ В ПРОЦЕССЕ СВС

Предложена модель гетерогенной среды, состоящей из туго- и легкоплавкого компонентов, позволяющая учесть конвективный теплоперенос под действием массовых сил. Получена система уравнений, описывающая стационарное распространение фронта горения с учетом конвективного теплопереноса. В капиллярном режиме горения получены выражения для скорости и температуры горения.

Внешние воздействия на процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), например, массовые силы [1], магнитное поле [2], ультразвуковые колебания [3], изменяют скорость горения и продукты реакции [4].

В данной работе теоретически рассматривается воздействие массовых сил на распространение волны горения в процессе СВС. Реакционная смесь предполагается состоящей из легкоплавкого (металл) и тугоплавкого (неметалл) компонентов. Расплавленный металл растекается по капиллярам, образованным тугоплавким компонентом. Капиллярное растекание наблюдалось экспериментально в работе [5] и исследовано теоретически в [6], где среда моделировалась набором независимых сферических реакционных ячеек. Такое рассмотрение возможно, поскольку капиллярное растекание происходило только под воздействием сил поверхностного натяжения, которые также препятствуют вытеканию расплава за пределы ячеек (действием силы тяжести пренебрегали). Если же учитывать воздействие и массовых сил, то расплав может покинуть пределы реакционных ячеек. Поэтому модель среды должна предполагать возможность перетекания расплава из одной ячейки в другую.

Предполагается, что среда состоит из цилиндрических частиц легкоплавкого компонента высотой b и площадью основания S ($b \ll S^{1/2}$), равномерно распределенных среди сферических частиц неплавящегося компонента радиусом $r_0 \ll b$ (см. рисунок *a*). Гетерогенная среда моделировалась набором цилиндрических ячеек длиной L и площадью основания S , которые выстроены друг за другом, соприкасаясь торцами, тем самым образуя длинные цилиндры (см. рисунок *б*). Частицы реагента металла расположены в середине каждой ячейки соосно с ней. Вся среда состоит из набора таких длинных параллельно расположенных цилиндров. Ближайшие вдоль длины цилиндры частицы компонента металла из разных цилиндров сдвинуты друг относительно друга на любое расстояние, меньшее $(L - b)$, в силу предполагаемой равномерности распределения частиц легкоплавкого компонента.