

прослеживается связь $\Phi \simeq q_k \simeq D_k \simeq p^{-1}$, т. е. в этом случае действительно $k = -1$. Несомненно, это прямое указание на лимитирование тепловыделения транспортом кислорода посредством диффузии по газовому объему при $p > 2$ МПа.

Итак, представленные экспериментальные данные позволяют утверждать, что в случае $p = 2$ МПа происходит смена не только ведущей стадии в начале реакционной зоны волны СВС LiTaO_3 , но и смена лимитирующей стадии в зоне реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Нерсесян М. Д. // ЖВХО.— 1990.— 35, № 6.
2. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсесян М. Д. // Докл. АН СССР.— 1980.— 250, № 4.— С. 880.
3. Зенин А. А., Нерсесян Г. А. Тепловая структура волны СВС, механизм и макрокинетика высокотемпературного неадиабатического взаимодействия элементов в системах $\text{Ti} - \text{Si}$ и $\text{Zr} - \text{Si}$ /АН СССР.— Препр.— Черноголовка, 1980.
4. Zenin A. A. Thermal structure of solid flames // Pure and Appl. Chem.— 1990.— 62, N 5.— P. 889.
5. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсесян Г. А. Исследование тепловой структуры волны синтеза в СВС процессе на примере синтеза боридов // АН СССР.— Препр.— Черноголовка, 1980.
6. Новожилов Б. В., Зенин А. А., Ермакова Е. А. и др. Нахождение функции скорости тепловыделения по температурному профилю в волне горения: Отчет ИХФ АН СССР.— М., 1981.
7. Лысиков С. В., Нерсесян М. Д. Некоторые закономерности и механизм образования ниобатов и танталатов щелочных металлов в режиме горения: Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов».— Л., 1988.— С. 392—393.
8. Лысиков С. В., Нерсесян М. Д., Самойленко Н. Г. и др. Исследования взаимодействия и фазообразования в системе $\text{Li}_2\text{O}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5(\text{Ta}_2\text{O}_5) - \text{Nb}(\text{Ta})/\text{АН СССР}$.— Препр.— Черноголовка, 1990.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 12/III 1992

УДК 536.46

С. Б. Бабкин, В. А. Бокий, В. Н. Блошенко

ГАЗОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ОТКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ В СВС-МАТЕРИАЛАХ

Рассмотрена модель формирования открытой пористости в волне горения для плавящихся СВС-систем. Предполагается, что открытие пор происходит фронтально с поверхности жидкой фазы к ее центру. Определена величина скорости движения этого фронта. При сравнении ее со скоростью горения сделан вывод, что поры открываются в волне горения пока существует жидкая фаза, а за волной в закристаллизовавшемся продукте идут процессы формирования более тонкой структуры открытой пористости. На основании того, что время жизни жидкой фазы ограничено, оценен максимальный размер СВС-образца, в котором все поры будут открыты.

Отличительная особенность пористых материалов, получаемых методом СВС,— значительно большая, чем у спеченных материалов, прочность при больших значениях пористости, а также высокая ($\sim 99\%$) доля открытых пор [1]. Процессам структурообразования, протекающим в волне горения, исследователями уделяется много внимания [2—5]. В настоящей работе рассмотрена модель образования открытой пористости для СВС-систем, у которых металлический компонент шихты плавится в волне горения ($\text{Ti} + \text{C}$, $\text{Ti} + 2\text{B}$).

В волне горения в подобных системах существуют два основных фактора, определяющих структуру порового пространства в конечном

продукте. Это примесное газовыделение и плавление компонентов. Рассмотрим их. Когда волна горения достигает какого-либо участка исходной шихты, происходит плавление и начинается капиллярное растекание жидкого металла. Время растекания на расстояние, разделяющее частицы металла (оно по порядку величины не более размеров частиц r_0), оценим по формуле [6]

$$t = \left(\frac{r_0^3 \rho}{2\sigma \cos \theta} \right)^{1/2},$$

где ρ — плотность металла; σ — коэффициент поверхностного натяжения; θ — краевой угол смачивания. Для системы Ti + C ($\rho = 4500$ кг/м³, $\sigma = 1,4$ Дж/м², $\theta = 0$ [7]) при $r_0 < 10^{-3}$ м $t < 10^{-3}$ с. Время пребывания в волне горения, как известно, составляет $\sim 10^{-2}$ с. Таким образом, в волне горения частицы успевают соединиться, образовав закрытую пористость.

Рассмотрим примесное газовыделение. Его адиабатическое давление

$$p_0 = \frac{\alpha \rho_1 R T_1 (1 - m)}{\mu m},$$

где α — массовая доля примесного газа; ρ_1 — средняя плотность вещества шихты; m — пористость шихты; T_1 — температура горения; R — газовая постоянная; μ — молекулярная масса. При обычных значениях $\alpha = 10^{-2}$, $m = 0,3$, $T_1 = 2300$ К, $\rho_1 = 4000$ кг/м³, $\mu = 28$ (СО) имеем $p_0 = 6 \cdot 10^7$ Па. Это давление уравнивается лапласовым давлением жидкой поры при ее радиусе $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ м. В СВС-образцах поры обычно крупнее. Следовательно, если опыты проводятся при малом внешнем давлении, например в вакууме, адиабатическое давление примесного газа будет расширять поры.

При получении пористых материалов в режиме горения [1] примесные газы выделяются в волне горения [8]. Таким образом, плавление с образованием закрытых пор и газовыделение совпадают во времени. Это приводит к тому, что в волне горения образуется жидкая фаза, содержащая закрытые газовые поры. Чтобы описать эволюцию во времени такой системы, необходимо задать для нее начальные и граничные условия.

Если газ истекает через всю поверхность образца, длина которого больше радиуса, то характерным размером для течения газа будет радиус образца. Жидкая фаза расположена слоем по всему сечению образца с тем же радиусом, поэтому за эффективный размер жидкой фазы примем радиус образца. Тогда давление газа на всей поверхности жидкой фазы равно внешнему давлению, которое для простоты положим равным нулю.

Для задания начальных условий и упрощения дальнейших математических выкладок примем: 1) радиусы закрытых пор в момент их образования одинаковы и равны среднему радиусу частиц металла r_0 , 2) пористости жидкой фазы и исходной шихты одинаковы, 3) газ выделяется в поры мгновенно, полностью и без дальнейшего растворения в конденсированной фазе, 4) температура постоянная и равна температуре горения.

Задав такие начальные и граничные условия, легко заключить, что поры начнут расширяться и по мере увеличения их размеров на расстоянии, разделяющее края соседних пор, они должны соединиться между собой. Очевидно, первыми начнут расширяться поры, находящиеся на поверхности жидкой фазы, где внешнее давление для поры равно нулю. После того как откроются поверхностные поры и давление в них упадет, начнут расширяться и открываться следующие в глубь жидкой фазы поры. И так далее.

Таким образом, с поверхности жидкой фазы к ее центру растут цепочки соединенных между собой пор. Цепочки в общем случае извилистые и пересекаются между собой, но можно также предположить, что они прямые и не пересекаются, что не изменит физической сути механизма образования открытых пор. Фактически с поверхности жидкой

фазы к ее центру движется фронт превращения закрытых пор в открытые. Все это происходит, пока существует жидкая фаза. Образование тугоплавкого продукта повышает вязкость системы и заметно замедляет процессы. Структура порового пространства СВС-продукта определяется в основном тем, что успело произойти в жидкой фазе. Поэтому кристаллизация будет конечной временной точкой рассматриваемых нами процессов.

В рамках фронтального механизма найдем скорость движения фронта превращения пор. Как следует из сказанного выше, задача о нахождении скорости сводится к описанию двух явлений: расширения закрытой газовой поры в конденсированной среде и течения газа по открытой пористости. В литературе поведение газовых пор подробно описано и проводится либо с учетом вязкости среды, либо без нее в зависимости от соотношения параметров среды и газа. Вязкость не учитывается, когда число Рейнольдса удовлетворяет неравенству [9]

$$\text{Re} = \frac{r_0}{\eta_1} \left(\left| p_0 - p_1 - \frac{2\sigma}{r_0} \right| \rho \right)^{1/2} > 8,7,$$

где σ , ρ , η_1 — коэффициент поверхностного натяжения, плотность и вязкость среды; p_0 , p_1 — начальное внутреннее и внешнее давления для поры, первое равно адиабатическому, второе — давлению в соседних порах. В данном случае конденсированной средой являются жидкие металлы с малой η_1 и большим σ .

Используя численные значения этих параметров, легко показать, что при $r_0 > 10^{-8}$ м вязкостью можно пренебречь. У СВС-материалов поры обычно крупнее, поэтому для описания расширения поры воспользуемся уравнением для жидкости с $\eta_1 = 0$ [9]

$$r \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = \left(p_2 - p_1 - \frac{2\sigma}{r} \right) \frac{1}{\rho_1}. \quad (1)$$

Здесь r — радиус поры. Давление внутри поры $p_2 = p_0 \cdot r_0^3 / r^3$, $p_1 = \text{const}$, т. е. предполагается, что пока закрытая пора расширяется и присоединяется к открытой пористости, давление p_1 в последней меняется слабо, но для следующей закрытой поры оно уже другое. Начальные условия в (1):

$$r = r_0, \quad \frac{dr}{dt} = 0.$$

Чтобы решить (1), оценим расстояние x между краями соседних пор по формуле $x = 2r_0 \left(\left(\frac{\beta}{m} \right)^{1/3} - 1 \right)$, которую легко получить, придав порам какую-либо упорядоченную упаковку от кубической до гексагональной (β — степень заполнения пространства одинаковыми шарами при упорядоченной упаковке; m — пористость жидкой фазы). Получаем, что при $m = 0,3 \div 0,6$ $x \approx 0,1 r_0$.

Таким образом, чтобы поры соединились между собой, их радиус должен увеличиться на малую величину. В таком приближении легко решить (1). Дважды интегрируя, находим время t_1 присоединения закрытой поры к цепочке открытых:

$$t_1 = \frac{2xr_0\rho_1}{p_0 - p_1 - \frac{2\sigma}{r_0}}. \quad (2)$$

В (2) неизвестны два члена: t_1 и p_1 . Найдем еще одно уравнение, связывающее эти величины. Для этого опишем течение газа по образовавшейся открытой пористости. Оценим сначала, в каком режиме может происходить течение. Скорость течения достигает значения $u = 70$ м/с [4]. При температуре горения и адиабатическом давлении, $\rho_2 = 100$ кг/м³, $\eta_2 = 10^{-4}$ кг/(м·с) и радиусе открытых пор $r > 10^{-5}$ м число Рейнольдса для течения газа $\text{Re} = ur\rho_2/\eta_2 > 700$. Это соответствует промежуточному

(между ламинарным и турбулентным) режиму течения [10]. Если дополнительно учесть сильную извилистость открытой пористости и шероховатость ее поверхности за счет неплавящегося компонента, то течение газа можно считать турбулентным. Моделируя далее цепочку открытых пор трубой с шероховатыми стенками и используя подход и результаты [10], находим поток газа через все сечение трубы

$$Q = \frac{\pi p_1}{2\kappa} \left(\frac{\mu r_0^5}{RT_1 l} \right)^{1/2} \ln \left(\frac{r_0}{r_1} \right), \quad (3)$$

где $\kappa = 0,4$ — постоянная Кармана [10]; l — длина цепочки пор; r_1 — размер шероховатости. По шлифам СВС-продуктов можно оценить, что $r_1 = 0,8 \div 0,9 r_0$ [11]. Давление газа на входе цепочки, где происходит присоединение пор, равно p_1 , на выходе — нулю. При присоединении закрытой поры к открытым поток газа из нее

$$Q = \frac{4\pi r_0^3 (p_0 - p_1) \mu}{3RT_1 t_1}. \quad (4)$$

Приравнявая (3) и (4), получаем второе уравнение для p_1 и t_1 . Вместе с (2) оно дает систему уравнений. Ее можно упростить, зная, что параметры СВС-материалов обычно лежат в пределах $10^{-5} < r_0 < 10^{-3}$ м, $10^{-3} < \alpha < 10^{-2}$, $10^{-3} < l < 10^{-1}$ м. Подставляя численные значения в систему, легко оценить, что p_0 и p_1 сравнимы по порядку величины. Поэтому в той части системы уравнений, которая получена из (3), заменим p_1 на p_0 . Кроме этого, время t_1 заменим на скорость движения фронта раскрытия пор $v = 2r_0/t_1$.

Решая систему, получим уравнение для v

$$\frac{4\alpha(1-m)}{m\alpha l^{1/2}} \left(\frac{RT_1 r_0}{\mu} \right)^{3/2} \ln \left(\frac{r_0}{r_1} \right) = v^3 + \frac{\sigma}{2r_0 \rho_1} v.$$

Подставим сюда значения параметров СВС-материалов и получим, что скорость меняется слабо и равна ~ 40 м/с.

Таким образом, скорость раскрытия пор почти на три порядка больше, чем линейная скорость горения. Следовательно, закрытая пористость превращается в открытую в основном в волне горения, пока существует жидкая фаза. Образование тугоплавкого продукта только фиксирует эту открытую пористость и за волной горения идут уже процессы окончательного формирования структуры открытой пористости. Эти соображения позволяют понять, почему у СВС-продуктов высокая доля открытой пористости (более 99 %).

Второй вывод, вытекающий из рассмотренной модели, состоит в следующем. Поскольку время жизни жидкой фазы ограничено образованием тугоплавкого продукта, при больших размерах образца поры, удаленные от поверхности, могут не успеть раскрыться до кристаллизации. В таком случае получают СВС-материалы с двухслойной структурой пористости. Внешний слой — это открытые поры, центральная область образца — закрытые.

Зная время жизни жидкой фазы в волне горения t_2 , можно оценить максимальный размер образца, в котором все поры будут открыты: $R_{\max} = t_2 v$. Величина t_2 находится из распределения температуры в зоне Михельсона

$$t_2 = \frac{a}{v_1} \ln \left(\frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} \right),$$

где a — температуропроводность; v_1 — скорость горения; T_2, T_0 — температуры плавления и начальная. Для смеси Ti + C ($a = 10^{-6}$ м²/с, $v_1 = 10^{-2}$ м/с, $T_1 = 2300$ К, $T_2 = 1940$ К, $T_0 = 600$ К) имеем $R_{\max} = 10^{-1}$ м. Поэтому изучая структуру пористости больших образцов, вполне реально проверить рассмотренную модель образования открытой пористости.

В заключение отметим, что в модели описано поведение двух главных факторов, отвечающих за структуру порового пространства: плавление и газовыделение. В волне горения в любой момент времени идет большое количество других физико-химических процессов, однако они, по-видимому, определяют более тонкую структуру порового пространства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блошенко В. И., Бокий В. А., Боярченко В. И. и др. Пористые материалы на основе карбида титана, полученные в режиме горения: Сб. тез. II Всесоюз. симп. по перспективному металлическим материалам, 12—17 мая 1991.— М., 1991.— С. 29.
2. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасян А. С. и др. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // ФГВ.— 1990.— 26, № 1.— С. 104.
3. Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С. Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Там же.— 1986.— 22, № 4.— С. 55.
4. Левашов Е. А., Богатов О. В., Миловидов А. А. Макрокинетика и механизм СВС-процесса в системах на основе титан — углерод // Там же.— 1991.— 27, № 1.— С. 88.
5. Bloshenko V. N., Bokiya V. A., Borovinskaya I. P. et al. Adsorption — diffusion theory of impurity oxygen evolution from solid flames: III Int. Seminar on Flame Structure, 18—23 Sept. 1989.— Alma-Ata, 1989.— С. 100.
6. Быховский А. И. Растекание.— Киев: Наук. думка, 1983.— 120 с.
7. Елютин В. П. и др. Высокотемпературные материалы. Ч. II.— М.: Металлургия, 1973.— 150 с.
8. Bloshenko V. N., Bokiya V. A., Babkin S. B. et al. Formation of the porous structure of SHS-products: First Int. Symp. on Self Propagating High-Temperature Synthesis, 23—28 Sept. 1991.— Alma-Ata, 1991.— С. 88.
9. Кнэпп Р., Дейли Дж., Хеммит Ф. Кавитация.— М.: Мир, 1974.— 687 с.
10. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Гидродинамика.— М.: Наука, 1988.— Т. VI.— 735 с.
11. Булаев А. М., Веденеев С. В., Буцацкий Л. М. и др. Структурные превращения в многокомпонентной системе при гетерогенном горении // ФГВ.— 1990.— 26, № 2.— С. 79.

п. Черноголозка

Поступила в редакцию 9/XII 1991

УДК 546

А. И. Трофимов, В. И. Юхвид

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ГОРЕНИЕ СИСТЕМЫ Ti + C

Экспериментальные исследования выявили сильное влияние высокочастотного электромагнитного поля на температуру и полноту химического превращения в волне горения; оценки показали, что зоны выделения тепла за счет химического и электромагнитного источников соизмеримы по величине и пространственно перекрываются.

Постоянные электрические и магнитные поля оказывают сильное воздействие на горение газовых [1, 2] и конденсированных [3] систем. Пропускание электрического тока через высокоэкзотермические смеси металлов и неметаллов [4], а также воздействие высокочастотным электромагнитным полем [5] может привести к воспламенению смеси.

В настоящей работе изучено влияние электромагнитного поля на горение безгазовой системы Ti + C. В качестве источника электромагнитного поля (ЭМП) использовали высокочастотную индукционную установку ВЧГ-0,44/10. Мощности ЭМП варьировали с помощью изменения анодного напряжения V от 0 до 7 кВ при частоте $44 \cdot 10^4$ Гц. Во всех экспериментах использовали титан марки ПТМ и графит с дисперсностью менее 45 мкм. Смесь титана с графитом располагали на диэлектрической

© А. И. Трофимов, В. И. Юхвид, 1993.