

магнитного источников могут взаимно перекрываться, при этом источник ЭМП движется за фронтом горения.

Таким образом, данный эффект обусловлен увеличением электропроводности за фронтом горения. Это приводит к поглощению энергии ЭМП и появлению дополнительного теплового источника электромагнитной природы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саламандра Г. Д. Распространение пламени в поперечном электрическом поле // Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972.— С. 309—312.
2. Майоров Н. И. Передача пламени через узкие каналы в отсутствие электрического поля и при его наложении // ФГВ.— 1986.— 22, № 6.— С. 58—63.
3. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. Влияние магнитного поля на горение гетерогенных систем с конденсированными продуктами реакции // Там же.— С. 65—72.
4. Князик В. А., Мержанов А. Г., Соломонов В. Б. и др. Макрокинетика высокотемпературного взаимодействия титана с углеродом в условиях электротеплового взрыва // Там же.— 1985.— 21, № 3.— С. 69—73.
5. Dalton R. C., Ahmad I., Clark D. E. Combustion synthesis using microwave energy // Ceram. Engng Sci.— 1990.— N 11 (9—10).— P. 1729—1742.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.— С. 623.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 27/VII 1992

УДК 546.07 : 621.762

Б. М. Вольпе, В. В. Евстигнеев, Е. П. Зырянов

КРИТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР ГОРЕНИЯ СЛОЖНОЙ СВС-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

Для смесевой СВС-системы титан — алюминий — углерод — легирующий элемент, характеризующейся совместным протеканием реакции образования интерметаллидной и карбидной фаз гетерогенного целевого материала, а также неединственностью режима взаимодействия, изучена зависимость критического диаметра горения от концентрационного состава реакционной смеси и начальных условий синтеза. Установлена взаимосвязь критического диаметра горения с особенностями бинарных диаграмм состояния компонентов, между которыми реализуются взаимодействия, лимитирующие температуру горения системы. Экспериментально определены значения критического диаметра горения.

При изучении горения экзотермических конденсированных систем значительное внимание уделяется влиянию на параметры взаимодействия тепловых потерь, характеристикой которого служит динамика критического диаметра горения в функции начальных условий и термодинамических параметров синтеза. Существующие методики (например, [1]) предполагают отклонение системы от адиабатичности путем уменьшения диаметра образцов и изучение параметров взаимодействия на пределе погасания.

В настоящей работе изучена зависимость критического диаметра горения от комплекса параметров синтеза: начальной температуры, состава смеси и температуры горения. Такая постановка позволяет, кроме выяснения взаимного влияния кинетических и термодинамических параметров горения, сделать также вывод о возможности достижения критического диаметра d_* при заданном комплексе начальных параметров реакции. Знание этой величины позволит корректно определять размеры наиболее тонких конструктивных элементов при проектировании изделий, получаемых в режиме горения из исследованных СВС-смесей.

Объект изучения — смесевая система титан — алюминий — углерод

© Б. М. Вольпе, В. В. Евстигнеев, Е. П. Зырянов, 1993.

6 Физика горения и взрыва № 1, 1993 г.

73

(порошки ПТХ и АСД-1 со средним размером частиц 40 и 12 мкм соответственно и ПМ-15 ТС), рассчитанная на получение пористого материала с каркасом алюминид титана — дисперсные карбиды титана. Обобщенная схема реакции в исследованной системе имела вид



где m и n — стехиометрические коэффициенты; K — задаваемое массовое содержание карбида титана в конечном продукте.

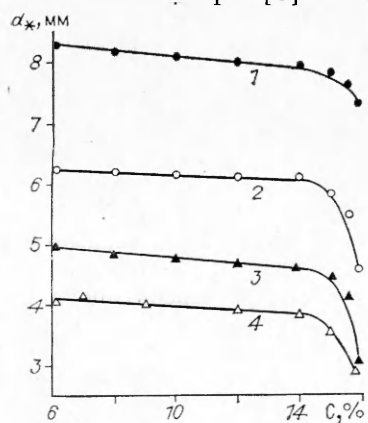
Структура каркаса получаемого материала, как показано в работе [2], включает матрицу на основе интерметаллического соединения, состав которого с достаточной воспроизводимостью задается при приготовлении шихты коэффициентами m и n , и карбид титана состава, близкого к эквивалентному. Состав интерметаллидов в пределах области гомогенности соответствовал равновесному, что подтверждено близостью параметров решеток соединений в синтезированных материалах, приводимых в литературе для образцов, полученных классическими методами.

Исследовались также смеси с дополнительным введением легирующих элементов — как карбидообразующих (Cr, Mo, W, Zr), так и некарбидообразующих (Si, Cu), взаимодействующих с компонентами базовой системы по различным механизмам и направленно модифицирующими либо карбидную, либо матричную составляющую гетерогенного целевого материала.

Изучаемые смеси интересны параллельным протеканием реакций образования интерметаллидной матрицы и высокоэкзотермического карбидообразования; характерное свойство рассматриваемых систем — неединственность режима горения, обусловленная соотношением температуры горения и точки плавления титана и различием механизма реакционного взаимодействия титана в разных температурных интервалах. Данные о динамике критического диаметра в системах с перечисленными особенностями практически отсутствуют, что придает поставленной задаче научную актуальность.

Исследуемые смеси помещались в массивный медный конус с углом при вершине 15° , и в них возбуждалась реакция СВС. Величину d_* определяли путем измерения микрометром поперечного размера образцов в области погасания в трех плоскостях с точностью до 10 мкм. Структуру и фазовый состав образцов в зоне погасания изучали соответственно на приборах Tesla BS-300 и JXA-5A.

При изучении горения системы Ti—Al—C отмечено снижение критического диаметра с увеличением концентрации углерода в смеси (рис. 1). Ранее [3] было показано, что повышение содержания углерода в этой смеси приводит к росту температуры горения, обусловленному высокой экзотермичностью реакции карбидообразования. Так, введение углерода в смесь Ti—Al приводит к повышению температуры горения от 1645 для бинарной смеси до 1985 К при [C] = 16 %. Характерно резкое снижение d_* при [C] > 14 %, чему соответствует переход температуры горения смеси через точку плавления титана (1930 К) и смена режима взаимодействия в широком диапазоне начальных температур синтеза.



Существенно снижает значение d_* повышение начальной температуры T_0 (рис 2). На основании наблюдаемых закономерностей можно сделать вывод об уменьшении d_* с ростом доли жидкой фазы в зоне реакции, приводящим к более интенсивному растеканию в зону прогрева (область исход-

Рис. 1. Зависимость критического диаметра горения от массового содержания углерода в смеси. T_0 , К: 1 — 293, 2 — 473, 3 — 673, 4 — 915 (тепловой взрыв).

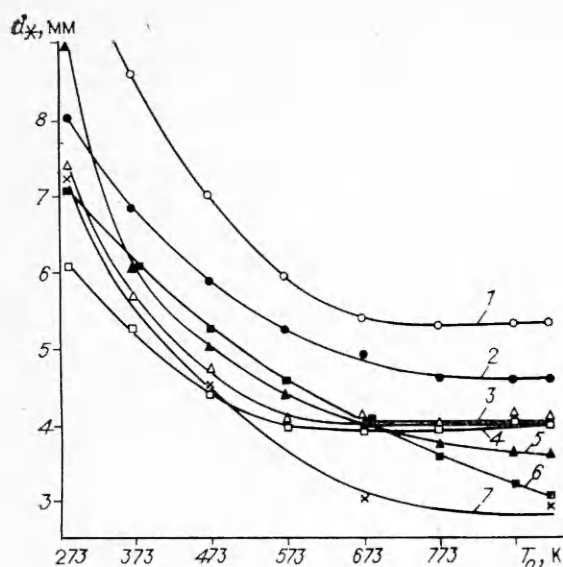


Рис. 2. Зависимость $d_*(T_0)$. Массовое содержание легирующих в смеси 15 %.

Легирующий элемент: 1 — кремний, 2 — хром, 3 — вольфрам, 4 — цирконий, 5 — медь, 6 — молибден, 7 — базовая система [C] = 16 %.

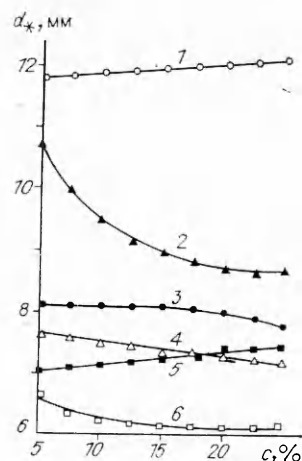


Рис. 3. Зависимость критического диаметра горения от вида и содержания легирующего элемента (с) в реакционной смеси с содержанием углерода 16 %.

Легирующий элемент: 1 — кремний, 2 — медь, 3 — хром, 4 — вольфрам, 5 — молибден, 6 — цирконий.

ных реагентов), что подтверждается наблюдением более протяженных траекторий («языков») растекания в соответствующих образцах. Решающее влияние здесь оказывает именно количественное увеличение жидкофазной составляющей с ростом температуры горения, так как процесс растекания и является термически активируемым [4], а вязкость раствора-расплава незначительно изменяется в данном диапазоне температур.

Подтвержден технологически важный вывод об отсутствии влияния на процесс растекания гравитационных сил в принятых условиях проведения эксперимента: в пределах погрешности измерений скорости и критический диаметр горения имели одинаковое значение для образцов, горение которых происходило сверху вниз и снизу вверх. Указанное наблюдение позволяет расширить возможности аппаратного и технологического оформления процесса синтеза изделий сложной конфигурации.

На величину d_* влияет введение в смесь легирующих элементов (рис. 3). Различие величин d_* легированных составов объясняется изменением свойств соответствующего раствора-расплава реакционной зоны, составляющего основу твердожидкой среды при протекании синтеза. Как показали исследования зоны погасания образцов при достижении критического диаметра, прекращение реакции происходит по причине торможения растекания. Локальным рентгеноспектральным анализом зоны погасания обнаружено наличие резкой фазовой границы между образовавшимися структурными составляющими целевого материала, имеющими заданный стехиометрический состав, и исходными компонентами, не претерпевшими превращения, что можно рассматривать как подтверждение узости зоны реакции и полноты превращения исходных компонентов в ней. Таким образом, можно утверждать, что влияние легирующего элемента на d_* сводится к его влиянию на режим растекания.

Характерная особенность изученных систем, как отмечалось в [3], — лимитирование температуры горения одним из бинарных взаимодействий (как правило, наименее экзотермическим или протекающим с поглощением тепла) в соответствии с моделью горения второго рода [5]. Для легированных смесей таким взаимодействием, как правило, служит фа-

зовый переход, связанный с плавлением легирующего элемента и его взаимодействием с титаном.

Учитывая результаты структурных исследований, показавших, что карбиды и другие тугоплавкие соединения на периметре растекания практически не зарождаются, вязкость растекающегося раствора-расплава определяется бинарной диаграммой состояния титан — легирующий элемент.

Высокотемпературные области бинарных диаграмм состояния Ti с тугоплавкими карбидообразующими элементами (Cr, Mo, W) характеризуется неограниченной взаимной растворимостью [6], при этом легирование хромом понижает температуру плавления бинарного сплава, и при развиваемых температурах горения (1950—2120 К) взаимодействие полностью протекает в расплаве, имеющем некоторый перегрев. Такой режим взаимодействия приводит к снижению вязкости расплава, интенсификации растекания и соответствующему снижению критического диаметра горения. По сходному механизму реализуется и взаимодействие в смесях, содержащих цирконий, где также наблюдается понижение d_* с увеличением уровня легирования.

Температура горения смесей, легированных молибденом и вольфрамом, как показали исследования, лимитируется температурой ликвидус диаграмм состояния Ti—Mo и Ti—W, и температурные диапазоны взаимодействия соответствуют двухфазным областям указанных фазовых диаграмм. Поэтому в условиях рассматриваемых диаграмм с восходящим ликвидусом (повышением температуры плавления сплава с увеличением концентрации второго компонента) вязкость раствора-расплава в решающей степени определяется шириной двухфазной области. Приведенные рассуждения объясняют как увеличение \dot{a}_* системы, легированной молибденом (крайне узкая двухфазная область на диаграмме состояния Ti—Mo), так и его снижение для смеси, содержащей вольфрам (наличие широкой двухфазной области на диаграмме Ti—W).

Наибольшее по величине уменьшение d_* наблюдается в смесях, содержащих медь. Указанное явление легко объяснить рассмотрением диаграммы состояния Ti—Cu, которая характеризуется наличием глубокой эвтектики (эвтектическая температура 1263 К). Температуры взаимодействия (1840—1960 К) соответствуют жидкофазной и доэвтектической двухфазной областям, характеризующимся пониженной вязкостью растекающейся среды.

В литературе не удалось обнаружить данных по теплоемкости и теплопроводности бинарных расплавов на основе титана, однако близость экспериментально определенных величин скорости горения базовой и легированных систем позволяет сделать предположение о малости отклонений этих величин, вызываемых введением легирующих элементов, т. е. о решающем влиянии на критический диаметр горения вязкостных свойств расплава.

Повышение \dot{a}_* для составов с кремнием едва ли можно объяснить характером бинарной диаграммы состояния Ti—Si и тройной фазовой диаграммы Ti—Al—Si, имеющих глубокие эвтектики при малых (7—10 %) концентрациях кремния. Единственным приемлемым объяснением может служить факт образования тугоплавких силицидов титана в обогащенных кремнием областях раствора, окружающих частицы Si в начальный момент взаимодействия. Наблюдаемые во фронте растекания силициды (стехиометрия которых, определенная локальным рентгеноспектральным анализом, соответствовала составу Ti_5Si_3 и TiSi) способны существенно повысить вязкость растекающегося расплава.

Дополнительный аргумент в пользу предложенной модели поведения критического диаметра — высокая теплоемкость силицидов, превышающая теплоемкость основных составляющих гетерогенного материала (по данным [7], теплоемкость соединения Ti_5Si_3 составляет 68,4 кал/(моль · К), тогда как карбида титана 13,3 кал/(моль · К).

Так как большинство протекающих при синтезе процессов термически активируемые, отмечается сильная зависимость критического диаметра горения легированных составов от начальной температуры (см. рис. 2). Уменьшение $d_{*к}$ с температурой наблюдается вплоть до значений T_0 , при которых температуры горения соответствуют линиям ликвидус на бинарных диаграммах состояния компонентов сложной системы (лимитирующих взаимодействий) и достигается полное плавление легирующего элемента. Таким образом, критический диаметр «отслеживает» профиль линии ликвидус, лимитирующей максимальную температуру горения системы.

Все исследованные системы имеют стационарный характер горения вплоть до погасания. Изучение структуры образцов в зоне погасания не позволило выявить особенностей, характерных для критических режимов горения, однако отмечена смена высокотемпературного (сопровождающегося плавлением Ti) режима взаимодействия низкотемпературным, связанным с переходом титана в расплав путем реакционной диффузии. Смена режима горения однозначно фиксировалась по изменению характера продуктов в переходной зоне.

Таким образом, исследованы закономерности изменения критического диаметра горения смесевой системы, рассчитанной на получение методом СВС пористого материала с гетерогенным каркасом.

Основные выводы состоят в следующем.

1. Снижение критического диаметра горения в смесевой системе происходит при повышении начальной температуры либо при увеличении экзотермичности системы путем изменения концентрационного состава; при неединственности режима взаимодействия переход к высокотемпературному режиму сопровождается резким изменением критического диаметра.

2. Установлена взаимосвязь величины критического диаметра горения с особенностями бинарных диаграмм состояния компонентов, между которыми реализуются взаимодействия, лимитирующие температуру горения системы. Предложена модель поведения $d_{*к}$ смесей, легированных кремнием, объясняющая аномальное по отношению к виду фазовой диаграммы Ti—Si повышение $d_{*к}$ образованием во фронте растекания тугоплавких силицидов, имеющих повышенную теплоемкость.

3. Экспериментально определены значения $d_{*к}$ системы Ti—Al—C и системы, расширенной введением легирующих элементов, позволяющие корректно определить размеры наиболее тонких конструктивных элементов изделий, получаемых путем СВС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Найбороденко Ю. С., Лавренчук Г. В., Филатов В. М. и др. Механизм образования алюминидов циркония при безгазовом горении // Проблемы технологического горения: Материалы III Всесоюз. конф. по технологическому горению, Черногоровка, 17—20 ноября 1981.— Черногоровка, 1981.— Т. 1.— С. 67—70.
2. Евстигнеев В. В., Вольпе Б. М. Структура пористых проницаемых материалов титан — алюминий — углерод — легирующий элемент // Изв. Вузов. Физика.— 1992.— № 1.— С. 9—13.
3. Вольпе Б. М. Исследование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и свойств пористых проницаемых материалов титан — алюминий — углерод — легирующий элемент: Дис. ... канд. техн. наук.— Барнаул, 1992.— 242 с.
4. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания.— М.: Химия, 1976.— 232 с.
5. Мержанов А. Г. Новые элементарные модели горения второго рода // Докл. АН СССР.— 1977.— 233, № 6.— С. 1130—1133.
6. Еременко В. Н., Третьяченко Л. А. Тройные системы титана с переходными металлами IV — VI групп.— Киев: Наук. думка, 1987.— 232 с.
7. Самсонов Г. В., Виницкий П. М. Тугоплавкие соединения.— М.: Металлургия, 1976.— 560 с.

г. Барнаул

Поступила в редакцию 10/VI 1992