

ТЕРМИЧЕСКИ СОПРЯЖЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ СВС В СЛОЕВЫХ СИСТЕМАХ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА

И.А. Студеникин, А.В. Линде, А.А. Кондаков, В.В. Грачев, А.Г. Мержанов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*studenikin@ism.ac.ru

В работе [1] А.Г. Мержановым было обращено внимание на возможность управления процессами самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с помощью, так называемых, термически сопряженных реакций, позволяющих проводить послойные процессы протекания реакций в низкокалорийных системах, не способных к самостоятельному распространению фронта реакции. Была предложена простейшая модель таких реакций, состоящая из двух слоев разного состава, и было предсказано протекание процессов в двух предельных режимах в зависимости от соотношения масс слоев. В режиме с отставанием акцепторного фронта от донорного низкокалорийная шихта не успевает прогреться настолько, чтобы ее фронт реакции распространялся сопряженно с ведущим фронтом высококалорийной шихты. А в сопряженном режиме низкокалорийная шихта успевает прогреваться от ведущего фронта горения, образуя единую структуру из двух фронтов, один из которых является самораспространяющимся, а другой – сопряженным.

В работе [2] рассматривался синтез боридов алюминия в слоевых системах, в которых целевой слой синтеза получал тепловую энергию со стороны вспомогательных параллельных слоев-энергоносителей. Это исследование было выполнено в условиях теплового взрыва, а классический СВС не изучался.

Целью данной работы было экспериментальное изучение СВС при помощи термопарных измерений и видеосъемки для того, чтобы определить режим протекания термически сопряженных процессов и сопоставить полученные данные с литературными. То есть определить какие режимы из приведенных в литературе удается получить экспериментально и описать их.

В качестве донорной была выбрана высокоэзотермическая система $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\cdot\text{Al}$, разбавленная 20масс.% MgO , для снижения температуры горения и предотвращения растекания донорного слоя.

В качестве акцепторной была выбрана система Ti–Al с эквимольным соотношением металлов, расчетная адиабатическая температура горения которой составляет 1245°C. Как известно, тепловой эффект реакции образования интерметаллида TiAl недостаточен для поддержания реакции в режиме самораспространения. Горение такой системы в режиме СВС возможно при повышении ее начальной температуры за счет внешнего источника тепла [3].

Схема термически сопряженных систем, приготовленных для экспериментального изучения, представлена на рис. 1. Параллелепипеды из донорной и акцепторной смесей получали прессованием в специальной пресс-форме. Для обеспечения благоприятных условий теплообмена трехслойная композиция «донор–акцептор–донор» помещалась в П-образную скобку и через стальные пластины поджималась винтами так, чтобы между слоями исчезал видимый зазор. Поджиг осуществлялся при помощи накаляемой током спирали и спрессованного слоя из донорной шихты толщиной 2 мм. В работе [1] предполагалось, что протекание процессов возможно в двух предельных режимах в зависимости от соотношения масс слоев. Для влияния на протекание процессов в разных экспериментах изменяли только массу акцепторного слоя m_a , а суммарную массу донорных слоев $2 \cdot m_d$ оставляли постоянной. В таблице 1 представлены характеристики композиций. Коэффициент γ – это соотношение массы пластины акцептора к массе донорных пластин, Коэффициент α – соотношение мольная доля акцептора в слоевой системе донор-акцептор-донор.

Таблица 1. Характеристики пластин донора и акцептора.

№ композиции	Толщина пластин, мм		Масса пластин, г		Соотношение	
	Донор	Акцептор	Донор	Акцептор	γ	α
1	5,5	7,8	7,5	12	0,8	0,26
2	5,5	16,6	7,5	27,8	1,85	0,13

Видеосъемка процесса производилась через плексигласовое смотровое окно реактора, рабочий объем которого во время горения образца продувался аргоном. После остывания образца донорные и акцепторные слои легко отделялись друг от друга. Проба для рентгенофазового анализа отбиралась на уровне полувысоты образца и включала в себя продукт, отобранный со всей ширины акцепторного слоя. В эксперименте с композицией №2 температуру горения (в атмосфере аргона) измеряли шестью вольфрам-ренийевыми термопарами WR5/WR20, как показано на рис. 1. Спаи

термопар помещались примерно на 1 мм вглубь образцов. Термопары T1, T2, T5 и T4, T6 измеряли температуру горения донорной и акцепторной шихт соответственно, а термопара T3 находилась на их границе раздела.

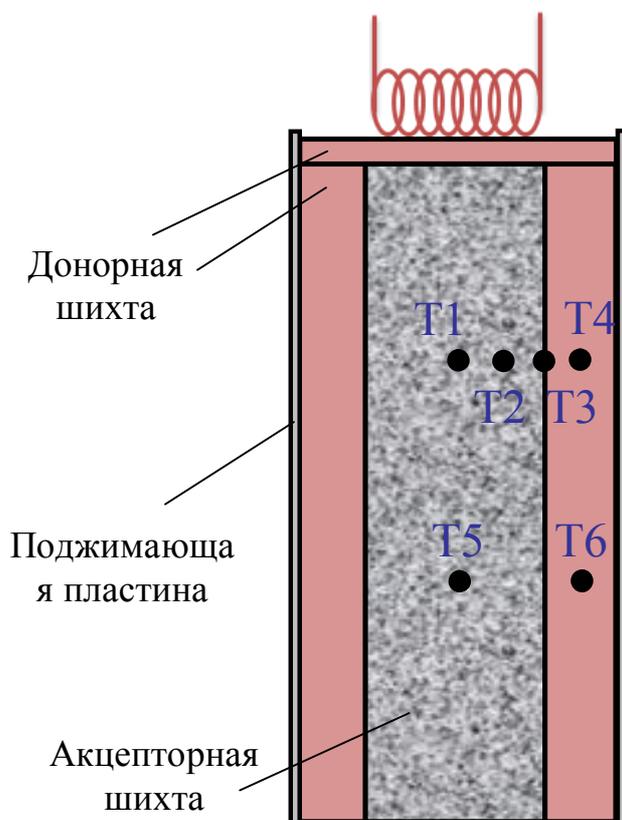


Рис. 1. Схема модельной сборки.

Термопары T1–T4 находились на одном уровне по горизонтали. Термопары T5–T6 также находились на одном уровне по горизонтали и на расстоянии 27,1 мм от термопар T1–T4, а также на расстоянии 30,4 мм от нижнего торца трехслойной композиции. Такое расположение термопар позволяло не только измерять температуру в каждой из систем, но и фиксировать на термограмме задержку распространения акцепторного фронта по сравнению с донорным в случае, если она будет. В эксперименте с композицией №1 термопары T2 и T3 отсутствовали, а расстояние между термопарами T1–T4 и T5–T6 было 30 мм. Расстояние от нижнего торца трехслойной композиции до уровня термопар T5–T6 составляло 14,0 мм.

Термопарные измерения и видеосъемка показали, что в обоих экспериментах имел место режим горения с отставанием акцепторного фронта от донорных. Была проведена оценка толщины акцепторного слоя, которая показала, что протекание

сопряженного режима в изучаемой системе было бы возможно с толщиной акцепторного слоя $d \ll 0,4\text{мм}$. Однако при такой ширине система плавилась бы с нарушением геометрической формы слоев, что делало экспериментальное изучение режимов теплового сопряжения невозможным. Вероятно, СВС в сопряженном режиме возможен в других системах с малым соотношением массы акцептора к массе донора при отсутствии плавления. Термопарные измерения показали, что система с меньшим количеством акцепторной шихты имеет более высокие температуры и скорости горения. Это обеспечивается за счет большего количества высокоэкзотермичной донорной шихты на единицу массы акцепторной. При помощи термопар был также изучен порядок формирования фронта в акцепторной шихте. Было показано, что фронт зарождается на границе раздела «донор-акцептор» и затем двигается к центру акцепторного слоя. Второй аналогичный фронт зарождается на другой границе раздела «донор-акцептор», и двигается навстречу первому. Встретившись в центре, они образуют единый фронт по всей ширине акцепторного слоя, который под влиянием донорных фронтов начинает распространяться в направлении от верхнего торца образца к нижнему.

По кадрам видеосъемки был построен график зависимости координат фронтов в каждом слое от времени (рис. 2, рис. 3). Скорости левого и правого донорного слоёв U_1 и U_3 , скорость акцепторного слоя U_2 . При увеличении массы низкокалорийной шихты с 12 г до 27,8 г (α уменьшается с 0,26 до 0,13) расстояния между донорными и акцепторным фронтами во время горения также увеличиваются. В эксперименте с 27,8г Ti-Al ($\alpha = 0,13$) ширина акцепторного слоя $w=16,8\text{мм}$ больше, чем при 12г Ti-Al ($\alpha = 0,13$, $w=7,8\text{мм}$), и соответственно, больше время реакции в поперечном направлении для образования единого фронта горения по всей его ширине. Имея больше времени фронты донорных слоев успевают распространиться дальше в сторону нижнего торца трехслойной композиции, увеличив тем самым расстояние от акцепторного фронта. Также видно, что при уменьшении α в два раза, 0,26 до 0,13, уменьшается примерно в два раза скорости в донорных и акцепторных слоях.

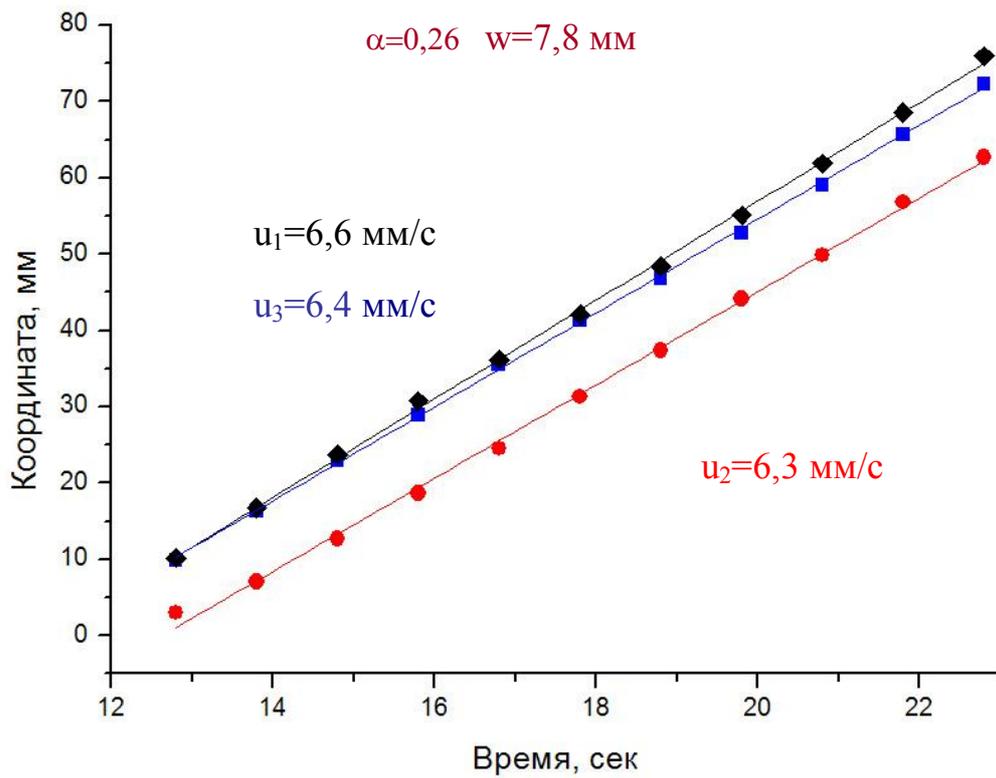


Рис. 2. Зависимость координат фронтов в каждом слое от времени для композиции № 1.

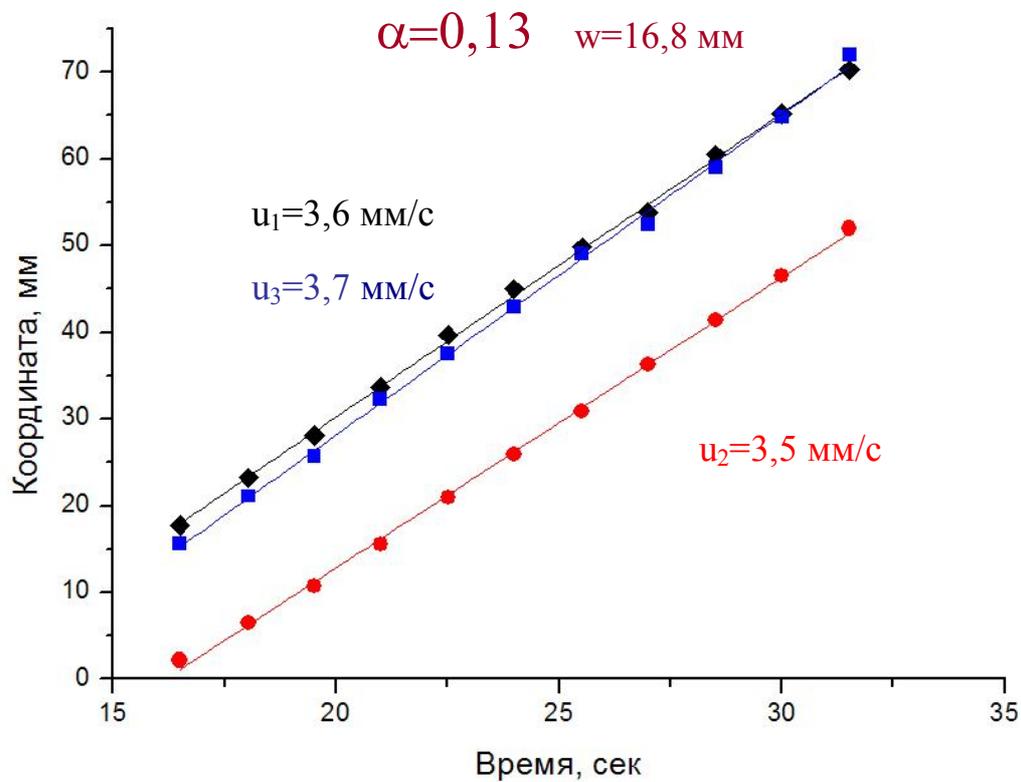


Рис. 3. Зависимость координат фронтов в каждом слое от времени для композиции № 2.

Экспериментально измеренные температуры в донорном слое не превышают адиабатическую температуру горения донорной системы, а температуры в акцепторной системе выше значений, полученных в результате термодинамических расчетов с помощью программы Thermo 4.3 (ИСМАН) (рис. 4).

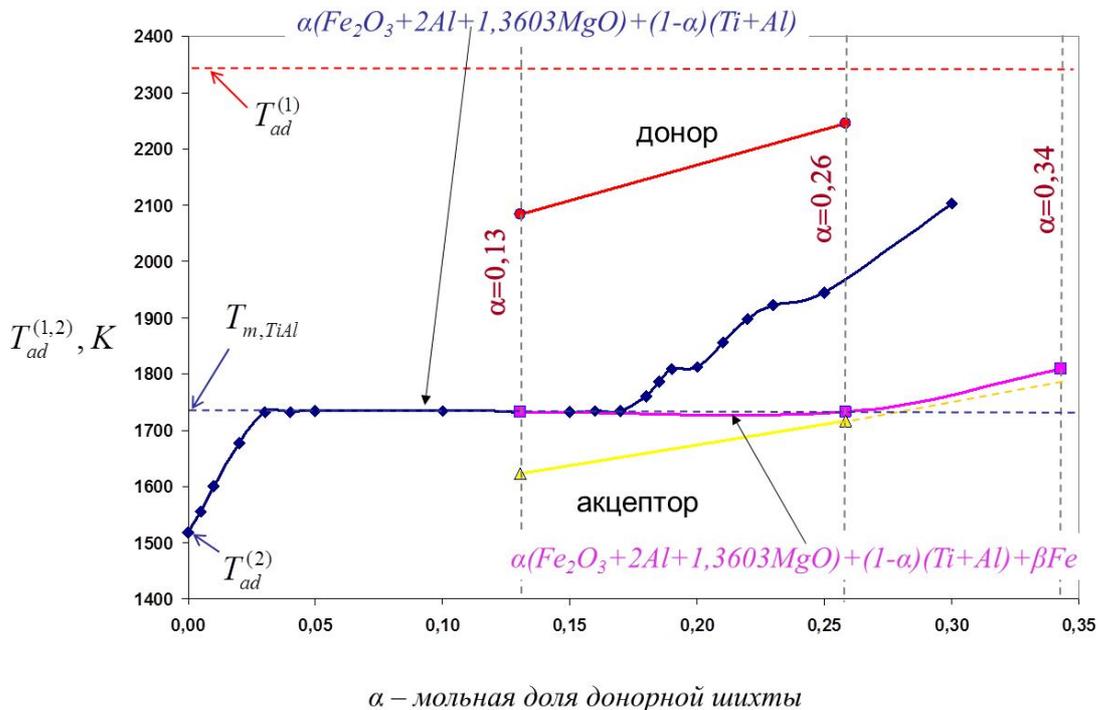


Рис. 4. Сравнение расчетных температур с экспериментальными.

По данным рентгенофазового анализа в акцепторном слое был получен продукт преимущественно состоящий из фазы TiAl. Минорные фазы были Ti₃Al и Al. Причем с увеличением коэффициент α с 0,13 до 0,26 количество минорных фаз в продукте значительно уменьшается.

Литература

- [1] А.Г. Мержанов, ДАН, 433, 5, (2010) 1-4.
- [2] Г.И. Ксандопуло, А.Н. Байдельдинова, Журнал прикладной химии 77, 3, (2004), 370-374.
- [3] Ю.С. Найбороденко, Г.В. Лавренчук, Л.Я. Кашпоров, Л.А. Малинин, Вторая Всесоюз. конф. по тех. горению, Черноголовка, 1978, 141–142.