

## ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТА В РЕЖИМЕ СИЛОВОГО СВС-КОМПАКТИРОВАНИЯ

В. К. Смоляков, О. В. Лапшин

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634055 Томск  
maks@fisman.tomsk.su

Построена математическая модель компактирования реагирующей гетерогенной смеси под действием постоянной нагрузки. Рассматривается двухкомпонентная смесь, один из компонентов которой легкоплавкий. Подробно анализируется уплотнение стехиометрических смесей. Получены формулы для оценки динамики структурных превращений и макроскопических характеристик продукта. Установлено существование различных режимов процесса, определяемых условиями его организации, физико-химическими параметрами смеси и нагрузкой.

### ВВЕДЕНИЕ

Перспективным технологическим приемом получения тугоплавких неорганических соединений и композиций на их основе является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [1] — процесс, основанный на экзотермическом химическом превращении в гетерогенных системах. Одним из относительно простых в технической реализации и эффективных приемов дополнительного воздействия на свойства продуктов является совмещение СВС с прессованием — силовое СВС-компактирование. Наиболее простой его вариант — приложение постоянной нагрузки на реагирующую в пресс-форме смесь. Основное внимание исследователей сосредоточено на изучении этого процесса в волновом режиме [2, 3]. Существенно меньшее внимание уделяется СВС-компактированию в термически безградиентном режиме, несмотря на определенные практические успехи такого способа при синтезе интерметаллических композиций [4].

Настоящая работа посвящена развитию теоретических представлений о СВС-компактировании на основе предлагаемой математической модели.

### 1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим химическое и структурное превращение двухкомпонентной смеси А+В в абсолютно жесткой гладкой пресс-форме при одностороннем уплотнении в отсутствие теплотер и температурных градиентов по объему вещества. Один из компонентов (В) пола-

гается более легкоплавким и крупным (наиболее распространенный случай в практике СВС-процессов). Структуру исходной смеси можно представить как совокупность ячеек, состоящих из частицы В и приходящихся на нее (в соответствии с заданным соотношением реагентов) более мелких частиц А (рис. 1). Размер сферической реакционной ячейки, эквивалентной исходной, и число частиц А в ней определяются плотностями реагентов  $\rho_A$ ,  $\rho_B$ , их массовыми концентрациями  $C_0$ ,  $1 - C_0$ , размерами  $R_A$ ,  $R_B$  и начальной пористостью  $m_0$ :

$$R_* = R_B \left\{ \left[ 1 + \frac{C_0 \rho_B}{(1 - C_0) \rho_A} \right] / (1 - m_0) \right\}^{1/3}, \quad (1)$$

$$n = \frac{C_0 \rho_B}{(1 - C_0) \rho_A} \left( \frac{R_B}{R_A} \right)^3. \quad (2)$$

Формулы (1), (2) получены с использованием определения массовой концентрации реагента А в исходной смеси:  $C_0 = n_A R_A^3 \rho_A / (n_A R_A^3 \rho_A +$

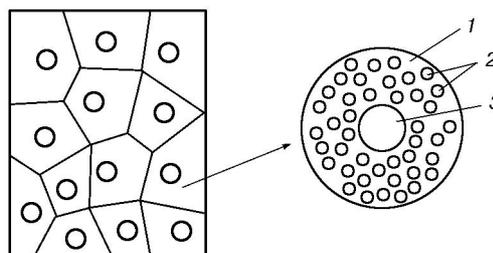


Рис. 1. Плоский аналог представления структуры исходной смеси реакционными ячейками и отдельная эквивалентная ячейка:

1 — поры, 2 — частицы А, 3 — частица В

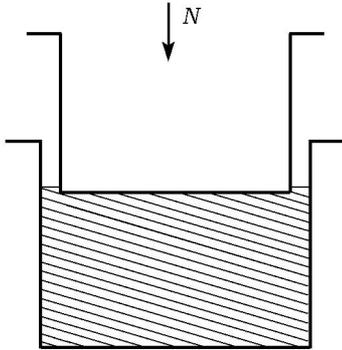


Рис. 2. Схема компактирования реагирующей порошковой смеси при односторонней нагрузке

$n_B R_B^3 \rho_B$ ), равенства суммы относительных объемов компонентов общему относительному объему конденсированной фазы:  $4\pi(R_A^3 n_A + R_B^3 n_B)/3 = 1 - m_0$ , а также соотношения  $R_*^3(1 - m_0) = R_B^3 + R_A^3 n$ ,  $n = n_A/n_B$ , где  $n_A$ ,  $n_B$  — количество частиц А, В в единице объема.

В единице объема порошковой среды содержатся  $n_* = (4\pi R_*^3/3)^{-1}$  ячеек.

Процесс силового СВС-компактирования будем представлять следующим образом. Исходная предварительно спрессованная смесь реагентов нагружается в теплоизолированной пресс-форме постоянной нагрузкой  $N$  (рис. 2), не вызывающей изменения структуры в твердом состоянии. Возможное изменение пористости, а также изменение межфазной поверхности реакции в результате твердофазного спекания частиц не учитываются. Химическое взаимодействие в местах контакта реагентов приводит к разогреву прессовки и появлению расплава. Жидкость образуется в результате плавления легкоплавкого реагента В или контактного плавления эвтектики, первичные составляющие которой (твердые растворы и фазы) образуются при твердофазном реагировании. Появление жидкости увеличивает межфазную поверхность химического взаимодействия в результате растекания расплава по тугоплавким частицам А и переводит реагирующее в пресс-форме вещество в текучее состояние. Увеличение скорости тепловыделения с ростом поверхности реакции приводит к изменению доли расплава, вязкости твердожидкой суспензии и динамики компактирования вещества в пресс-форме.

Прежде чем дать математическое опи-

сание СВС-компактирования, выделим в общем случае три структурных уровня процесса: 1) макроскопический, 2) мезоскопический, 3) микроскопический. Первый уровень определяет структурные и химические превращения во всем объеме прессовки. Его характерный масштаб — длина  $H$ . Второй уровень характеризует процессы в отдельной реакционной сферической ячейке радиусом  $R_*$ . Третий уровень определяет изменение физико-химических величин в пределах тугоплавкой частицы радиусом  $R_A$ . Иерархия структурных уровней выражается неравенствами  $H \gg R_* > R_A$ . В настоящей работе основное внимание уделено описанию процесса в макроскопическом масштабе. Мезоскопический структурный уровень рассматривается для нахождения замыкающих соотношений, связывающих макроскопическое описание с физико-химическими и структурными характеристиками вещества.

### 1.1. Макроскопический масштаб

Динамика процесса на макроскопическом уровне описывается системой уравнений [5, 6], полученной на основе представлений механики многофазных сред [7], и уравнением теплового баланса. В отсутствие теплопотерь и массообмена между фазами уравнения имеют следующий вид:

$$\frac{\partial(m\rho_1)}{\partial t} + \frac{\partial(m\rho_1 v_1)}{\partial x} = 0, \quad (3)$$

$$\frac{\partial[(1-m)\rho_2]}{\partial t} + \frac{\partial[(1-m)\rho_2 v_2]}{\partial x} = 0, \quad (4)$$

$$\frac{\partial[(1-m)\rho_2 \alpha]}{\partial t} + \frac{\partial[(1-m)\rho_2 v_2 \alpha]}{\partial x} = J, \quad (5)$$

$$-m \frac{\partial p}{\partial x} = F_c, \quad (6)$$

$$-(1-m) \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \sigma^*}{\partial x} = -F_c, \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)S(\alpha), \quad (8)$$

$$[(1-m)c_2\rho_2 + mc_1\rho_1] \frac{dT}{dt} = (1-m)Q\rho_2 \frac{d\alpha}{dt}. \quad (9)$$

Соотношения (3)–(5) определяют балансы масс инертного газа, конденсированной фазы и конечного продукта. Уравнения (6), (7) получены из закона сохранения импульса в фазах в случае их безынерционного движения, а уравнения (8), (9) описывают химическое превращение и изменение температуры. В (3)–(9) приняты обозначения:  $t$  — время;  $\rho_i$ ,  $c_i$ ,  $v_i$  — плотности, теплоемкости и скорости движения газовой ( $i = 1$ ) и конденсированной ( $i = 2$ ) фаз;  $m$  — текущая пористость порошковой системы;  $\alpha$  — степень превращения;  $J$  — массовая скорость образования продукта в единице объема;  $p$  — давление газа;  $\sigma^*$  — приведенное напряжение в конденсированной фазе («продольное» давление), характеризующее передачу импульса через конденсированную фазу;  $F_c$  — сила межфазного трения;  $T$  — температура;  $f(\alpha)$  — кинетический закон;  $S(\alpha)$  — относительная площадь поверхности реакции;  $Q$  — тепловой эффект реакции. В диффузионном приближении скорость химического взаимодействия равна

$$k(T) \approx \frac{D(T)}{r_d^2}, \quad (10)$$

где  $D(T) = D_0 \exp(-E/RT)$ ,  $D_0$ ,  $E$ ,  $r_d$  — коэффициент, предэкспонент, энергия активации диффузии и диффузионный масштаб.

Теплоемкость конденсированной фазы определяется по формуле

$$c_2 = c_f \alpha + c_{см}(1 - \alpha), \quad c_{см} = c_A C_0 + c_B(1 - C_0),$$

где  $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_{см}$ ,  $c_f$  — теплоемкости реагентов, смеси и продукта. Теплоемкость легкоплавкого реагента представим в виде  $c_B = c_B^0 + L\delta(T - T_l)$ , где  $\delta(T - T_l)$  — дельта-функция;  $T_l$ ,  $L$  — температура и теплота плавления.

В ходе реакции плотность конденсированной фазы меняется. Для рассматриваемой в дальнейшем стехиометрической смеси

$$\rho_2 = \frac{\rho_{см} \rho_f}{\rho_{см} \alpha + \rho_f(1 - \alpha)}, \quad (11)$$

$$\rho_{см} = \frac{\rho_A \rho_B}{\rho_A(1 - C_0) + \rho_B C_0},$$

где  $\rho_f$  — плотность продукта;  $\rho_{см}$  — плотность исходной смеси. Плотности жидкого и твердого компонента В полагаются равными.

Давление инертного газа в порах в отсутствие газообмена с внешней средой («глухая» пресс-форма) связано с его плотностью уравнением состояния

$$p = \rho_1 \frac{RT}{\mu}, \quad (12)$$

где  $R$  — газовая постоянная,  $\mu$  — молекулярная масса. В случае идеального газообмена с внешней средой давление газа в порах равно внешнему:  $p = p_0$ .

«Продольное» давление в конденсированной фазе задается формулой  $\sigma^* = (1 - m)\sigma + (1 - m)p + p_\Sigma$ . В качестве уравнения, связывающего напряжение в конденсированной фазе  $\sigma$  и скорость деформации  $v_2$ , можно принять реологическое соотношение для вязкой жидкости

$$\sigma = -p - p_\Sigma + 2\eta(T) \frac{\partial v_2}{\partial x}, \quad (13)$$

а поверхностное давление, отнесенное к конденсированной фазе, оценить по формуле

$$p_\Sigma \approx 3\varepsilon(1 - m)^2/R_0, \quad (14)$$

полученной в [8] на основе полуэмпирических представлений. В (13), (14) приняты обозначения:  $\varepsilon$  — поверхностное натяжение жидкой фазы;  $\eta(T) = \eta_0 \exp(E_0/RT)f(\varphi)$ ,  $\eta_0$ ,  $E_0$ ,  $f(\varphi)$  — вязкость твердожидкой суспензии, предэкспонент, энергия активации вязкого течения расплава и функция стесненности, отражающая влияние на текучесть суспензии объемной доли твердой фазы  $\varphi$ ;  $R_0$  — радиус твердожидкой капли, который необходимо оценивать дополнительно.

Значение  $\varphi$  при образовании тугоплавкого продукта из легкоплавкого и тугоплавкого реагентов определяется соотношением

$$\varphi = \frac{M_f/\rho_f + M_A/\rho_A + M_{B,s}/\rho_B}{M_f/\rho_f + M_A/\rho_A + M_B/\rho_B},$$

а при образовании жидкого продукта (раствора вещества А в расплаве В) — соотношением

$$\varphi = \frac{M_A/\rho_A + M_{B,s}/\rho_B}{M_f/\rho_f + M_A/\rho_A + M_B/\rho_B},$$

где  $M_f$ ,  $M_A$ ,  $M_B$  — массы продукта, тугоплавкого компонента (А) и легкоплавкого компонента (В), состоящего в общем случае из твердой  $M_{B,s} = (1 - \nu)M_B$  и жидкой  $M_{B,l} = \nu M_B$  частей, в объеме  $V$ ;  $\nu$  — степень плавления (относительное количество жидкого компонента В). Из условия сохранения массы  $V\rho_2 = V_0\rho_{см}$  следует связь выделенного объема  $V$  с начальным объемом  $V_0$ :  $V = V_0\rho_{см}/\rho_2$ . Изменение масс продукта и реагентов определяется выражениями

$$M_f = V \rho_2 \alpha,$$

$$M_A = V_0 C_0 \rho_{см} - V \rho_2 \alpha C_0, \quad (15)$$

$$M_B = V_0(1 - C_0) \rho_{см} - V \rho_2 \alpha(1 - C_0).$$

После преобразования выражение для  $\varphi$  в случае твердого продукта примет вид

$$\varphi = \frac{1}{\alpha \rho_A / \rho_f + C_0(1 - \alpha) + \rho_A(1 - C_0)(1 - \alpha) / \rho_B} \times \\ \times [\alpha \rho_A / \rho_f + C_0(1 - \alpha) + (1 - \nu) \rho_A(1 - C_0)(1 - \alpha) / \rho_B], \quad (16)$$

а в случае жидкого раствора — следующий вид:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha \rho_A / \rho_f + C_0(1 - \alpha) + \rho_A(1 - C_0)(1 - \alpha) / \rho_B} \times \\ \times [C_0(1 - \alpha) + (1 - \nu) \rho_A(1 - C_0)(1 - \alpha) / \rho_B]. \quad (17)$$

Под величинами  $C_0$ ,  $\rho_f$  в (17) следует понимать максимальную насыщенность и не зависящую от концентрации плотность раствора.

Функцию стесненности возьмем в виде [9]

$$f(\varphi) \approx 1 + \frac{3}{1/\varphi - 1/0,52}. \quad (18)$$

Выражение (18) справедливо при  $\varphi < 0,52$ . При  $\varphi \geq 0,52$  текучесть твердожидкой суспензии на несколько порядков меньше. Вязкость такой высококонцентрированной суспензии определяется процессами аккомодации формы тугоплавких частиц, лимитируемых диффузией в жидкой фазе, и ее можно оценить по формуле [10]

$$\eta(T) = \frac{K_B T R_A^2}{150 \Omega_A D_{AB}(T) C_{AB}} \frac{\varphi^{1/3}}{1 - \varphi^{1/3}} = \\ = \eta_*(T) f_*(\varphi), \quad (19)$$

где  $f_*(\varphi) = \varphi^{1/3} / (1 - \varphi^{1/3})$ ;  $\Omega_A$  — атомный объем реагента А;  $D_{AB}(T)$ ,  $C_{AB}$  — коэффициент диффузии и концентрация частиц А в расплаве В;  $K_B$  — постоянная Больцмана.

В макроскопическом масштабе, когда в каждой точке пространства содержится статистически представительное число ячеек

( $n_* \gg 1$ ), компактирование вещества рассматривается без детализации процессов в отдельных ячейках, т. е. как течение конденсированной фазы, вязкость которой зависит от глубины превращения и температуры. Качественный вид зависимости вязкости твердожидкой суспензии от объемной доли твердой фазы, построенной на основе приведенных соотношений, изображен на рис. 3. Главной особенностью представленной зависимости является резкое, практически скачкообразное изменение текучести при  $\varphi = 0,52$ .

Относительно влияния давления  $p_\Sigma$  на структурные превращения необходимо сделать следующее замечание. Поверхностное давление приводит к изменению макроскопической структуры (размеров прессовки и средней пористости) только в случае образования связанной совокупности капель суспензии. До момента образования непрерывного континуума жидкой фазы каждая из капель расплава В растекается по частицам А отдельно, и влияние поверхностного давления на динамику структурных превращений в макроскопическом масштабе можно не учитывать. В зависимости от прочности каркаса из тугоплавких частиц А возможны различные варианты растекания. Если частицы А не отделяются от каркаса при контакте с жидкой фазой (не диспергируют), то расплав растекается по неразруша-

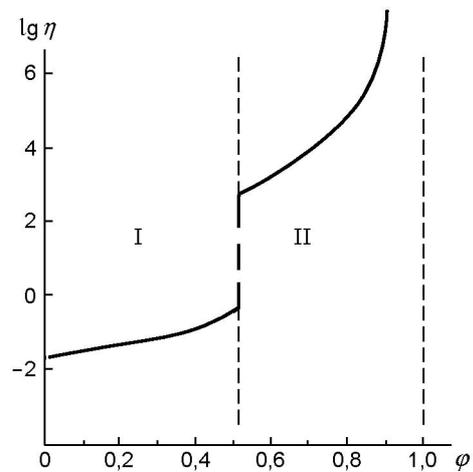


Рис. 3. Качественный вид зависимости вязкости твердожидкой суспензии от объемной доли твердых веществ:

в области I вязкость определяется гидродинамической текучестью, в области II — оценивается по формуле (19)

ющейся пористой среде. Условием такого типа растекания является неравенство [11]  $\varepsilon_{s,l} \leq 2,5K_B T/R_A^2$ , где  $\varepsilon_{s,l}$  — поверхностное натяжение на границе расплава и тугоплавкой частицы А. При непрочном каркасе растекание сопровождается его разрушением и вовлечением отдельных частиц А внутрь расплава. Экспериментально различные режимы растекания при волновом синтезе наблюдались в системе Ti-C [12, 13]; было установлено, что их реализация зависит от реакционной способности и размеров тугоплавкого реагента: капиллярное растекание по порам из углерода отмечено для крупных частиц С (графит), а диспергирование каркаса одновременно с пропиткой — для мелких частиц С (сажа). В общем случае процесс растекания определяется параметрами смеси и условиями синтеза. При моделировании структурных превращений в волновом режиме синтеза растекание предполагается существенно более быстрым, чем химическое взаимодействие и макроструктурные превращения [6]. Это предположение, основанное на сравнении характерных времен отдельных стадий [14], выполняется при условии  $R_B/R_A < 10^3$ . При рассмотрении безградиентных режимов синтеза также будем полагать, что растекание идет быстрее остальных процессов и не лимитирует скорости химического превращения и уплотнения. Кинетику формирования твердотельных капель, время их соприкосновения  $t_*$  и функцию  $S(\alpha)$  оценим из рассмотрения процессов в отдельной ячейке.

## 1.2. Мезоскопический масштаб

Соприкосновение расплавов из соседних ячеек (образование непрерывного континуума жидкой фазы) происходит в момент достижения жидкостью границ ячеек. В соответствии с этим  $R_0$  в (14) будем отождествлять с размером ячейки. Вследствие изменения пористости и объема конденсированной фазы в ходе химических и структурных превращений размер ячейки к моменту «включения» поверхностных сил

$$R_0 = R_* \left[ \frac{\rho_{cm}(1 - m_0)}{\rho_2(1 - m)} \right]^{1/3} \quad (20)$$

отличается от величины  $R_*$ , заданной формулой (1).

Функцию  $S(\alpha)$  в пренебрежении величиной начальной поверхности ( $S_0 \ll 1$ ) предста-

вим в виде отношения числа частиц А, попавших в зону растекания, к их общему числу в одной ячейке:  $S(\alpha) \approx n_A/n$ . Времени  $t_*$  соответствует время, при котором функция  $S(\alpha)$  становится равной единице. Изменение межфазной поверхности реагирования для рассматриваемого случая быстрого растекания определяется только скоростью плавления реагента В, и  $S(\alpha)$  можно представить в виде

$$S(\alpha) \approx \nu V_B/V_m, \quad (21)$$

где  $\nu V_B$  — объем расплавленного реагента В в ячейке,  $V_m$  — объем пор. Используя (1), (20), из (21) получим

$$S(\alpha) \approx \frac{\nu(1 - C_0)\rho_2(1 - m)}{\rho_B m}. \quad (22)$$

Количество затекшего в поры расплава определяет локальное соотношение реагентов и, следовательно, фазовый состав продуктов, кинетику реакции и адиабатическую температуру разогрева. В зависимости от отношения объемов пор и расплава на основе реагента В, а также от скорости изменения пористости могут реализоваться два случая.

При большой пористости исходной смеси, медленном компактировании и быстром растекании объем жидкого компонента В недостаточен, чтобы заполнить все поры между мелкодисперсными частицами А. Часть порошков А не войдет в непосредственный контакт с расплавом, а в тех местах, где произошло растекание, концентрация частиц А будет меньше среднего содержания компонента А в смеси. Этой ситуации соответствуют значения  $\nu = 1$ ,  $S(\alpha) < 1$ . Конечная глубина превращения определяется по формуле  $\alpha_k \approx S(\alpha) \approx n_A/n < 1$ . Увеличение  $S(\alpha)$ ,  $\alpha_k$  до единицы, т. е. дополнительное перераспределение расплава в порах, возможно за счет уменьшения пористости под действием внешней нагрузки. Для этого необходимо сохранение условий компактирования в макроскопическом масштабе. В этом случае изменение  $S(\alpha)$  будет следовать динамике изменения пористости и определяться выражением

$$S(\alpha) \approx 1 - m(1 - S_*)/m_*, \quad (23)$$

где  $m_*$ ,  $S_*$  — пористость и удельная поверхность в момент достижения значения  $\nu = 1$ .

Если объем пор меньше объема расплава, часть жидкости остается в местах ее первоначального расположения, что создает неравномерное расположение частиц А в расплаве и

приводит к увеличению масштаба массопереноса на заключительных этапах реакции. Такой ситуации соответствуют значения  $\nu < 1$ ,  $S(\alpha) = 1$ . Дальнейшее плавление происходит при постоянной поверхности взаимодействия.

Возникающие из-за несоответствия объемов расплава и пор локальные неоднородности в распределении реагентов определяют структурное торможение скорости реагирования. Предположение о влиянии структурных факторов (размеров частиц, пористости) на равномерность проникновения расплава и о связанной с этим роли размера легкоплавкого компонента впервые сформулировано в [15].

Завершая построение математической модели, примем следующие начальные условия:

$$t = 0: \quad \alpha = 0, \quad S(\alpha) = S_0, \quad m = m_0, \quad (24)$$

$$T = T_0, \quad p = p_0.$$

Систему уравнений (3)–(7) можно упростить. В отсутствие газообмена с внешней средой и градиентов давления в прессовке ( $F_c = 0$ ) вместо (6) имеем

$$p = \frac{m_0}{m} \frac{p_0 T}{T_0}, \quad (25)$$

а из суммы формул (6), (7)  $\partial(\sigma_* - p)/\partial x = 0$ , определяющей полное напряжение в гетерогенной системе, следует

$$\frac{\partial v_2}{\partial x} = \frac{p - N - e(S-1)mp_\Sigma}{2\eta(1-m)} = -\frac{1}{(1-m)\rho_2} \times$$

$$\times \left\{ \frac{\partial[(1-m)\rho_2]}{\partial t} + v_2 \frac{\partial[(1-m)\rho_2]}{\partial x} \right\}, \quad (26)$$

где  $e(S-1)$  — единичная функция:  $e(S-1) = 0$ ,  $S < 1$ ;  $e(S-1) = 1$ ,  $S > 1$ . Из (26) с учетом (4) и (11) получим уравнение, описывающее изменение пористости в результате совместного действия всех исследуемых факторов — внешней нагрузки, жидкофазного спекания, противодействия компактированию давлением инертного газа в порах, изменения объема конденсированной фазы в результате химического превращения:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{p - N - mp_\Sigma e(S-1)}{2\eta} -$$

$$- \frac{(1-m)\rho_2(\rho_{cm} - \rho_f)}{\rho_{cm}\rho_f} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (27)$$

В случае газопроницаемой пресс-формы и при  $F_c = 0$  здесь  $p = p_0$ .

Интегрирование уравнения теплового баланса (9) в пренебрежении теплосодержанием газовой фазы по сравнению с конденсированной ( $mc_1\rho_1 \ll (1-m)c_2\rho_2$ ) и различием удельных теплоемкостей веществ ( $c_A = c_B^0 = c_f = c$ ) дает соотношение

$$c(T - T_0) + L(1 - C_0)e(T - T_l) =$$

$$= [Q + (1 - C_0)Le(T - T_l)]\alpha. \quad (28)$$

В левой части (28) величина, пропорциональная  $L$ , определяет изменение теплоемкости, а в правой — изменение теплового эффекта реакции в результате фазового перехода. Конечная температура адиабатического разогрева задается соотношением

$$T_k = T_0 + \frac{Q}{c}\alpha_k - \frac{(1 - C_0)Le(T - T_l)(1 - \alpha_k)}{c}.$$

Для стехиометрической смеси  $\alpha_k = 1$  и конечная температура не зависит от параметров фазового превращения. Таким образом, силовое компактирование смеси, реагирующей в объемном режиме, определяется системой уравнений (8), (27), (9), соотношений (12), (11), (14), (16)–(23) и начальных условий (24).

## 2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследование динамики силового СВС-компактирования удобно провести, разбив весь возможный интервал разогрева на три участка (рис. 4).

На первом участке — от начальной температуры до температуры плавления легкоплавкого реагента В — процесс описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)S_0, \quad (29)$$

$$T = T_0 + \frac{Q}{c}\alpha, \quad (30)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{(1-m)\rho_2(\rho_{cm} - \rho_f)}{\rho_{cm}\rho_f} \frac{d\alpha}{dt} \quad (31)$$

с начальными условиями (24). Из (29)–(31) получим глубину превращения к моменту достижения температуры  $T_l$

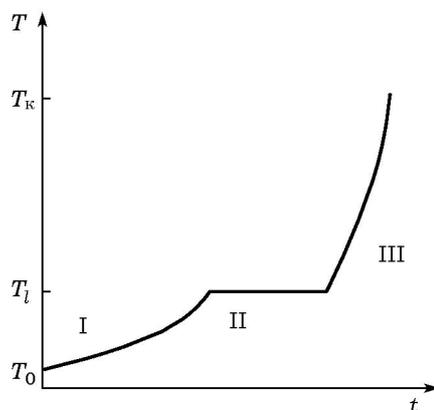


Рис. 4. Динамика изменения температуры смеси:

I — область неизоэтермического твердофазного взаимодействия, II — изоэтермическая область фазового перехода, III — область неизоэтермического взаимодействия с участием расплава

$$\alpha_1 = \frac{(T_l - T_0)c}{Q}, \quad (32)$$

пористость

$$m_1 = 1 - (1 - m_0) \frac{\rho_f / \rho_{см}}{\rho_f / \rho_{см} + \alpha_1 (1 - \rho_f / \rho_{см})} \quad (33)$$

и время разогрева от начальной температуры до температуры  $T_l$

$$t_1 = \frac{c}{Q S_0 k_0} \int_{T_0}^{T_l} \frac{dT}{\exp(-E/RT) f(T)}, \quad (34)$$

где функция  $f(T)$  находится из  $f(\alpha)$  с учетом (30). Давление инертного газа в порах к началу фазового перехода в случае «глухой» прессы равно

$$p_1 = \frac{m_0 p_0 T_l}{m_1 T_0}. \quad (35)$$

Следует отметить, что в экспериментах [4] начальную температуру проведения объемного синтеза под нагрузкой выбирали близкой к температуре появления расплава, вследствие чего значения  $m_1$ ,  $\alpha_1$ ,  $p_1$  практически равны начальным значениям. Основная причина этого — малая величина удельной поверхности контакта разноименных частиц при умеренных нагрузках и низкая скорость химического взаимодействия, определяемая диффузией в твердой фазе. Поэтому для практических целей анализ объемных режимов силового СВС-компактирования систем, образующих жидкую

фазу, можно проводить с момента появления расплава. Этот вывод относится к нагрузкам, неспособным деформировать вещество в твердом состоянии, т. е. меньшим предела текучести наиболее пластичного компонента.

Второй участок термограммы изоэтермический (см. рис. 4). Он отражает фазовый переход — плавление компонента В. В это время тепло химической реакции затрачивается на плавление. На этом участке динамика силового СВС-компактирования описывается системой уравнений:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T_l) f(\alpha) S(\alpha), \quad (36)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{p - N - e(S - 1)mp_{\Sigma}}{2\eta(T_l)} - \frac{(1 - m)\rho_2(\rho_{см} - \rho_f)}{\rho_{см}\rho_f} \frac{d\alpha}{dt}. \quad (37)$$

Начальные условия:

$$t = t_1: \quad \alpha = \alpha_1, \quad S(\alpha) = S_0, \quad (38)$$

$$\nu = 0, \quad m = m_1, \quad p = p_1.$$

Глубина превращения в конце фазового перехода определяется по формуле

$$\alpha_2 = \frac{c(T_l - T_0) + L(1 - C_0)}{Q + (1 - C_0)L}. \quad (39)$$

Для упрощения вычислений различие плотностей смеси и продукта реакции не учитывается ( $\rho_f = \rho_{см}$ ). Объемная доля реагента В к моменту достижения температуры плавления равна  $\varphi_B = (1 - \alpha_1)(1 - C_0)\rho_{см}/\rho_B$ , а объемные концентрации твердых веществ при образовании тугоплавкого и легкоплавкого продуктов, как следует из (16), (17), составляют

$$\varphi = 1 - (1 - \alpha)(1 - C_0)\nu\rho_{см}/\rho_B, \quad (40)$$

$$\varphi = (1 - \alpha)[1 - (1 - C_0)\nu\rho_{см}/\rho_B].$$

Функция, определяющая изменение межфазной поверхности, принимает вид

$$S(\alpha) \approx \frac{\nu(1 - C_0)\rho_{см}(1 - m)}{m\rho_B}.$$

Соотношение, связывающее степень плавления и глубину превращения, следует из (28) при замене  $T = T_l$ ,  $e(0) = \nu$ :

$$\nu = \frac{Q(\alpha - \alpha_1)}{(1 - C_0)L(1 - \alpha)}. \quad (41)$$

Поделив (37) на (36), с учетом сделанных допущений получим уравнение с разделяющимися переменными, решение которого в квадратурах имеет вид

$$J(m) = \frac{\rho_B L}{2k(T_l)\eta_0 \exp(E_0/RT_l)\rho_{см} Q} I(\alpha), \quad (42)$$

$$J(m) = \int_{m_1}^{m_2} \frac{(1-m)dm}{m[p - N - e(S-1)p_\Sigma m]},$$

$$I(\alpha) = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{(1-\alpha)d\alpha}{f(\alpha)F(\alpha)(\alpha - \alpha_1)},$$

$$F(\alpha) = \begin{cases} f_*(\varphi), & \varphi \geq 0,52, \\ f(\varphi), & \varphi < 0,52. \end{cases}$$

Здесь  $\varphi$  вычисляется из (40). Искомой величиной, подлежащей определению в (42), является  $m_2$  — пористость к моменту завершения фазового перехода.

При больших нагрузках на втором этапе может произойти максимальное уплотнение прессовки ( $m_2 = 0$ ) до полного плавления реагента В ( $\alpha < \alpha_2$ ). Глубина превращения  $\alpha_*$ , соответствующая моменту достижения значения  $m_2 = 0$ , определяет по формуле (41) долю  $\nu_2$  растекшегося реагента В. Оставшаяся часть реагента В после плавления не имеет возможности растечься и перемешаться с частицами А, что приводит к неравномерному распределению реагентов. Концентрация частиц А в той части ячейки, где произошло растекание реагента В, определяемая по формуле  $C_0^1 = C_0/[C_0 + \nu_2(1 - C_0)]$ , больше, чем среднее содержание реагента В. Масштаб диффузионного массопереноса в рассматриваемом случае увеличивается с  $r_d \sim R_A$  до  $r_d \sim R_B$ . В реальных условиях проведения синтеза это может привести к недореагированию, значение которого ограничено сверху оценкой

$$\alpha_k = \frac{1 - C_0^1}{1 - C_0}.$$

Длительность второго этапа

$$t_2 = \frac{1}{k(T_l)} \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{d\alpha}{f(\alpha)S(\alpha)}. \quad (43)$$

Если после завершения фазового перехода оказывается, что  $m_2 > 0$ , уплотнение продолжается на третьем (неизотермическом) этапе при высоких температурах. Уравнения, описывающие динамику компактирования на этом этапе, имеют следующий вид:

$$T = T_0 + \frac{[Q + (1 - C_0)L]}{c} \alpha - \frac{L(1 - C_0)}{c}, \quad (44)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)S(\alpha), \quad (45)$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{p - N - e(S-1)mp_\Sigma}{2\eta(T)}. \quad (46)$$

Начальные условия:

$$\begin{aligned} t = t_2: \quad \alpha &= \alpha_2, \quad S(\alpha) = S(\alpha_2), \\ T &= T_l, \quad m = m_2, \quad p = p_2. \end{aligned} \quad (47)$$

Для «глухой» пресс-формы из-за противодействия инертного газа всегда остается конечная пористость ( $m_k > 0$ ). Ее величина определяется из условия равновесия

$$\frac{m_0 p_0 T_k}{m_k T_0} - N - \frac{e(S-1)3\epsilon m_k (1 - m_k)^2}{R_0} = 0. \quad (48)$$

При идеальном газообмене с внешней средой интегрирование уравнений (45), (46) дает соотношение

$$\begin{aligned} \int_{m_2}^{m_k} \frac{(1-m)dm}{m[p_0 - N - e(S-1)p_\Sigma m]} = \\ = \frac{\rho_B}{(1 - C_0)\rho_{см}} \int_{\alpha_2}^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{2\eta(T)k(T)f(\alpha)\nu}, \end{aligned} \quad (49)$$

где зависимости вязкости и скорости реакции от температуры в силу (44) выражены через глубину превращения.

Длительность третьего этапа определяется временем химического взаимодействия

$$t_3 = \int_{\alpha_2}^{\alpha_k} \frac{d\alpha}{k(T)f(\alpha)S(\alpha)}. \quad (50)$$

Если химическое превращение завершается до полного уплотнения, то в случае твердого продукта из-за потери текучести вещества максимального компактирования не происходит. Остаточная пористость  $m_k$  определяется из формулы (49).

Обратимся к анализу СВС-компактирования с учетом различия плотностей исходной смеси и продуктов. Правая часть уравнения (37) представляет собой сумму действия двух факторов: вязкого уплотнения под нагрузкой и изменения объема конденсированного вещества в результате химического превращения. В отличие от первого слагаемого, которое всегда отрицательно, второе может иметь разный знак. Если  $\rho_{см} < \rho_f$ , то удельный объем образующегося продукта меньше объема реагентов и химическое превращение сопровождается увеличением пористости. В случае  $\rho_{см} > \rho_f$ , наоборот, пористость в результате химической реакции уменьшается. Для бинарных смесей химических элементов  $\rho_{см} < \rho_f$ , т. е. при синтезе из элементов объем конденсированной фазы уменьшается (пористость увеличивается). Поэтому даже в компактной смеси в результате реагирования может появиться пористость.

Проявление эффекта изменения пористости в ходе химического превращения зависит от отношения скоростей химической реакции и вязкого течения. Если скорость изменения пористости в результате химической реакции

$$W_1 = \frac{\rho_{см}\rho_f}{(1-m)\rho_2(\rho_{см}-\rho_f)k(T)f(\alpha)S(\alpha)}$$

меньше скорости изменения пористости в результате вязкого течения

$$W_2 = \frac{2\eta(T)}{p-N-3\epsilon m(1-m)^2 e(S-1)/R_0},$$

то определяющим компактирование фактором будет вязкое течение. Для этого случая применимы те же оценки и выводы, что и в случае  $\rho_{см} = \rho_f$ .

Если  $W_2 < W_1$ , то вязкое течение не успевает отслеживать изменение пористости в результате химического превращения и определяющим фактором структурных превращений становится химическая реакция. В этом случае при образовании твердого продукта и потере текучести компактирование вещества не происходит. Конечная пористость для  $W_2 \ll W_1$

$$m_k \approx 1 - (1 - m_0)[1 + \alpha_k(\rho_{см} - \rho_f)/\rho_f].$$

Из приведенной формулы следует нижняя оценка минимальной пористости в случае  $\rho_{см} < \rho_f$ :

$$m_k \approx 1 - [1 + \alpha_k(\rho_{см} - \rho_f)/\rho_f]. \quad (51)$$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построенная математическая модель позволяет проводить оценки структурных превращений при силовом СВС-компактировании двухкомпонентных смесей в термически безградиентном режиме. Модель учитывает изменение реологических характеристик порошковой среды, кинетику химического взаимодействия, фазовое превращение одного реагента, объемные изменения конденсированной фазы в результате химического реагирования, силовое действие нагревающегося в порах инертного газа и жидкофазное спекание.

В случае образования жидкого продукта максимальное уплотнение ( $m_k \approx 0$ ) можно получить при беспрепятственном газообмене между пресс-формой и внешней средой.

В случае твердого продукта взаимовлияние химического реагирования и внешней нагрузки проявляется путем реализации различных сценариев процесса. Если скорость компактирования превышает скорость химической реакции, то уменьшение порового пространства приводит к невозможности гомогенизации смеси путем растекания легкоплавкого реагента в порах, образованных частицами тугоплавкого реагента. Это проявляется в неполном химическом превращении смеси.

С другой стороны, в случае, когда скорость химической реакции превышает темп уплотнения, достижение малопористого состояния невозможно из-за потери текучести вещества при умеренных нагрузках. Беспористую структуру в этом случае можно получить при нагрузках, способных деформировать разогретые твердые продукты, т. е. при усилиях, превышающих модуль сдвига продуктов синтеза.

Таким образом, получение максимально уплотненного продукта заданного состава в мягких условиях (при умеренных нагрузках в период существования твердожидкой суспензии) возможно в узком интервале определяющих процесс физико-химических параметров и внешней нагрузки. Параметры силового СВС-компактирования, структурные и химические

характеристики продукта можно оценить по полученным формулам.

В экспериментальной практике диагностирование процесса, его оптимизацию и контроль можно осуществлять, измеряя в опытах конечные глубину превращения и пористость, а также отслеживая динамику роста температуры и изменение пористости. Последнее удобно проводить по изменению длины между основанием пресс-формы и пуансоном. Относительное изменение этого расстояния после синтеза точно равно относительной линейной усадке прессовки  $\Delta H/H_0$  и вычисляется по формуле

$$\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{(1 - m_0)\rho_{см} - (1 - m_k)\rho_k}{(1 - m_k)\rho_k},$$

где  $\rho_k = \rho_{см}\rho_f / [\rho_f(1 - \alpha_k) + \rho_{см}\alpha_k]$  — конечная плотность продукта.

Регулирование структурообразования наиболее эффективно на этапе существования гидродинамической текучести твердожидкой суспензии ( $\varphi < 0,52$ ).

Отличие конечной глубины превращения от расчетного значения свидетельствует о неполном растекании легкоплавкого реагента из-за быстрого уплотнения порошковой среды. Для уменьшения недореагирования следует уменьшить либо прилагаемую нагрузку, либо размер легкоплавкого реагента. Первый фактор увеличивает возможность растекания расплава, второй — гомогенизацию исходной смеси и скорость химического превращения, лимитируемую в гетерогенных системах длиной  $r_d$  массопереноса реагентов друг к другу (см. (10)).

Если конечная пористость при синтезе из элементов больше минимально возможной, определенной формулой (51), для уплотнения следует увеличить нагрузку либо замедлить скорость химического превращения, сохранив тем самым текучесть суспензии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366–369.
2. Смоляков В. К. К теории горения безгазовых систем в условиях действия постоянной нагрузки // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 5. С. 69–74.
3. Бучацкий Л. М., Худяев С. И., Шкадинская Г. В. Распространение фронта горения и уплотнения в порошковом материале в условиях прессования // Химическая физика горения и взрыва. Проблемы горения и взрыва: Материалы IX Всесоюз. симпозиума по горению и взрыву. Черноголовка, 1989. С. 15–18.
4. Федорищева М. В., Любимой В. П., Овчаренко В. Е. и др. Состав и тонкая структура интерметаллида, полученного методом СВС // Порошковая металлургия. 1993. № 6. С. 42–46.
5. Смоляков В. К. О получении малопористых продуктов при силовом СВС-компактировании // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 4. С. 43–48.
6. Смоляков В. К. Макроструктурные превращения в процессах безгазового горения // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 3. С. 55–61.
7. Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. М.: Мир, 1987. Т. 1.
8. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания. Киев: Наук. думка, 1972.
9. Хаппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976.
10. Максимов Ю. М., Лепаква О. К., Расколенко Л. Г., Зиатдинов М. Х. Спекание продуктов реакции горения сплавов в азоте // Порошковая металлургия. 1985. № 12. С. 44–49.
11. Костиков В. И., Белов Г. В. Гидродинамика пористых графитов. М.: Металлургия, 1988.
12. Мержанов А. Г., Рогачев А. С., Мукасян А. С., Хусид Б. М. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 1. С. 104–114.
13. Щербаков В. А. Диспергирование тугоплавкого реагента в волне безгазового горения // Докл. РАН. 1996. Т. 347, № 5. С. 645–648.
14. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиатдинов М. Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волн горения в безгазовых системах // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 26–33.
15. Хайкин Б. И. К теории процессов горения в гетерогенных конденсированных средах // Процессы горения в химической технологии и металлургии / Под ред. А. Г. Мержанова. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1975. С. 258–272.

Поступила в редакцию 15/XII 2000 г.,  
в окончательном варианте — 15/VIII 2001 г.