

ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРИМЕСНОГО ГАЗА ПРИ ГОРЕНИИ «БЕЗГАЗОВОЙ» СИСТЕМЫ В ДЛИННОМЕРНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКЕ

М. А. Пономарёв, Ю. А. Сапронов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
map@ism.ac.ru

Представлена методика, позволяющая получать оценку максимального среднего по поперечному сечению образца давления примесного газа в волне горения для разных сечений длинномерного образца. В качестве давления примесных газов в заданном сечении образца принимается давление газа, вызывающее поперечный разрыв в заключенном в оболочку образце и перемещение на некоторое расстояние вдоль оболочки части прессовки, расположенной перед фронтом волны горения в момент возникновения разрыва. Используются специальные составные образцы, обеспечивающие постоянство условий отвода примесных газов из их объема и позволяющие моделировать условия протекания СВС и сопутствующей ему примесной дегазации в случае цилиндрических длинномерных ($L/d \gg 1$) образцов при условии $L = \text{const}$. В качестве модельных смесей выбраны типичные для СВС составы $Ti + C$ и $Ti + 2B$.

Ключевые слова: примесная дегазация, давление газов, СВС.

ВВЕДЕНИЕ

Горение порошковых смесей при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС) в большинстве случаев сопровождается значительным газовыделением в результате дегазации легколетучих примесей и адсорбированных газов, содержащихся в порошках компонентов смеси [1]. Дегазация при СВС способна влиять на характер распространения волны горения и ее параметры, на структуру и свойства продукта горения [2–4]. В технологии получения длинномерных ($L/d \gg 1$) изделий при реализации процесса СВС в цилиндрических формах дегазация влияет на очистку продукта горения от примесей, на образование трещин в получаемых изделиях, определяет требования к прочности оболочки и безопасности ее эксплуатации. Фильтрация примесного газа из реагирующей смеси в этом случае происходит вдоль оси образца в обоих направлениях. Высокие фильтрационные сопротивления исходной прессовки и конечного продукта, а также значительная длина фильтрационного пути вызывают существенный (свыше 10^7 Н/м²) рост давления примесного газа в образце при прохождении волны горения [3]. В этой связи важно знать давление примесного газа при СВС длинномерных изделий. Исследования, проведенные в данной работе, являются продолжением начатых в [5] ра-

бот по экспериментальной оценке максимального среднего по поперечному сечению образца давления примесного газа в волне горения в системе $Ti-C$. Рассматриваемый в данной работе новый методический подход позволяет определить, как изменяется давление примесного газа в волне горения по мере ее прохождения по длинномерному образцу в цилиндрической оболочке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Использование в данных экспериментах специальных составных образцов позволяет получать оценку максимального среднего по поперечному сечению образца давления примесного газа в волне горения в разных сечениях длинномерного образца. Как и в предыдущей работе [5], в качестве давления примесных газов в заданном сечении образца принимается давление газа, вызывающее поперечный разрыв в заключенном в оболочку образце и перемещение на некоторое расстояние вдоль оболочки той части прессовки, которая расположена перед фронтом волны горения в момент возникновения разрыва. До появления разрыва в образце сила, создаваемая давлением газа на прессовку, находящуюся перед фронтом волны горения, не превышает силу трения между боковой поверхностью этой прессовки и оболочкой. В том сечении образца, где сила, обу-

словленная трением сдвига негоревшей части прессовки, становится меньше силы, действующей на прессовку со стороны газа, возникает нарушение сплошности образца (образуется поперечная трещина) и одновременно происходит перемещение части прессовки, не сгоревшей к моменту разрыва, вдоль оболочки в направлении распространения волны горения. По регистрируемой в экспериментах длине смещенного участка прессовки определяется сила, обусловленная трением сдвига, препятствующая возникновению разрыва в образце, что и позволяет установить искомую величину давления газа. Использование составных образцов заданной длины дает возможность при горении вызывать поперечную трещину и сдвиг прессовки на разных участках образца и тем самым определять давление газа в разных его сечениях.

В экспериментах по определению давления примесного газа при горении исходный составной образец имел общую фиксированную длину L (рис. 1, *a*) и представлял собой два соеди-

ненных встык прессованных образца (1 и 2) в цилиндрических формах (3 и 4) из кварцевого стекла. Торцы форм сжимались через уплотняющее резиновое кольцо-прокладку 5 до давления 6.46 МН/м^2 , что обеспечивало герметичность соединения и при горении исключало истечение примесных газов из объема составного образца в месте сочленения кварцевых форм. Толщина прокладки в сжатом состоянии составляла $\delta^* \approx 0.5 \text{ мм}$. Стальная цилиндрическая насадка 6 обеспечивала более прочное и герметичное уплотнение. Внутренний диаметр кварцевых форм $d = 4.2 \text{ мм}$, внешний — $D = 7.8 \text{ мм}$. Таким образом сформированный составной образец позволял моделировать условия протекания СВС и сопутствующей ему примесной дегазации в случае цилиндрических длинномерных образцов, для которых выполнялись условия $L = \text{const}$ и $L/d \gg 1$ ($L/d > 40$ при выбранном значении $L = 180 \text{ мм}$). Образцы 1 и 2 получали на автоматизированной лабораторной установке методом последовательной послойной запрессовки тонких слоев порошка в кварцевые формы, что обеспечивало высокую однородность плотности длинномерных прессовок [4]. Для прессованного участка образца 1 длиной l_0 и кварцевой формы 3 длиной l_0^* выполнялось условие $l_0 = l_0^* - \delta_1$, где δ_1 соответствует последнему фрагменту образца 1. Кварцевая форма на последнем участке размером $\delta_1 \approx 0.5 \text{ мм}$ оставалась незаполненной либо в отдельных экспериментах в нее мог быть запрессован инертный порошок продукта горения. Для прессованного участка образца 2 длиной l_c и кварцевой формы 4 длиной l_c^* выполнялось условие $l_c = l_c^* - \delta_2$, где δ_2 соответствует начальному фрагменту образца 2. На начальном участке размером $\delta_2 \approx 0.5 \text{ мм}$ в кварцевую форму запрессовывался инертный порошок продукта горения. Инертный порошок не препятствовал свободной фильтрации примесных газов в процессе горения, но в то же время исключал зажигание образца 2. Таким образом, незаполненный шихтой зазор 7, разделяющий прессованные части образцов 1 и 2, мог иметь ширину либо $\Delta = \delta^* \approx 0.5 \text{ мм}$, либо $\Delta = \delta_1 + \delta^* \approx 1 \text{ мм}$. Длины l_0 и l_c соответствующих прессованных участков образцов варьировались в широком диапазоне — $10 \div 170 \text{ мм}$, при этом общая длина L составного образца удовлетворяла условию $L = l_0 + l_c + \delta_1 + \delta_2 + \delta^*$ и во всех опытах была постоянной: $L = 180 \text{ мм}$. Зажигание составного

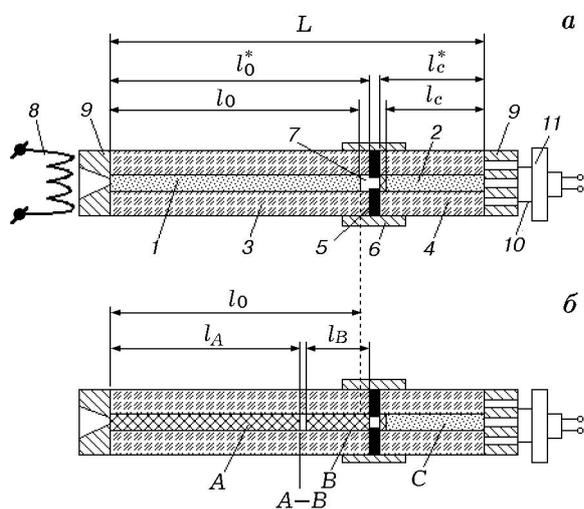


Рис. 1. Схема эксперимента. Составной образец до синтеза (общей длиной $L = \text{const}$) (*a*) и после синтеза (*b*):

a: 1, 2 — исходные прессованные образцы длиной l_0 и l_c соответственно, 3, 4 — цилиндрические кварцевые формы длиной l_0^* и l_c^* соответственно, 5 — уплотнительное кольцо, 6 — стальная насадка, 7 — свободный зазор, 8 — вольфрамовая спираль, 9 — ограничители, 10 — калибровочная вставка, 11 — датчик; *b*: A–B — сечение, соответствующее трещине-разрыву в образце 1, A — участок образца 1 до трещины (A–B), B — после нее; C — образец 2 (в прессованном или прореагировавшем виде)

образца осуществлялось со стороны открытого торца образца 1, через подсыпку, от вольфрамовой спирали 8. Стальные ограничители 9 на торцах составных образцов исключали перемещение исходных прессовок и продукта горения за пределы кварцевых форм. Ограничители не препятствовали свободному двухстороннему истечению примесных газов из объема составного образца через его торцы. Волна горения распространялась только в прессованном образце 1. Образец 2 непосредственно не участвовал в горении и выполнял только функцию дополнительного фильтрационного сопротивления, обеспечивая составным образцам с различными значениями l_0 и l_c постоянство условий отвода примесных газов из их объема. Эксперименты проводили в среде аргона при постоянном внешнем давлении 1 атм.

В данной методике наличие не заполненного шихтой участка в составном прессованном образце (в частности, отличие длины прессовки 1 от длины кварцевой оболочки 3 на величину δ_1) позволяло части прессовки, расположенной перед фронтом волны горения, перемещаться под действием примесного газа, когда давление газа было достаточным для преодоления силы трения между поверхностью прессовки и стенкой формы. В проводимых экспериментах это происходило в тот момент времени, когда при сгорании участка A начальной части образца 1 (см. рис. 1, б), т. е. после прохождения волной горения расстояния l_A , в образце возникла трещина в сечении $A-B$ и одновременно происходил сдвиг вдоль оболочки оставшейся части B образца 1 на расстояние, не превышающее значение Δ . В дальнейшем, как правило, часть B образца 1 также сгорала. По предварительно построенному калибровочному графику (рис. 2) и длине l_B смещенного участка прессовки ($l_B = l_0 - l_A$) определялось давление примесных газов в сечении $A-B$ в момент разрыва.

Герметичность составного образца в месте сочленения обеспечивалась как исходным поджатием кварцевых форм (см. выше), так и последующим сжатием их в течение эксперимента вплоть до достижения волной горения зазора 7. Давление поджатия кварцевых форм контролировалось по показаниям датчика 11. Торец составного образца со стороны кварцевой формы 4 упирался через ограничитель 9 и калибровочную вставку 10 в датчик 11. В качестве датчика применялся индукционный датчик типа ДД-10, сигнал с которого поступал

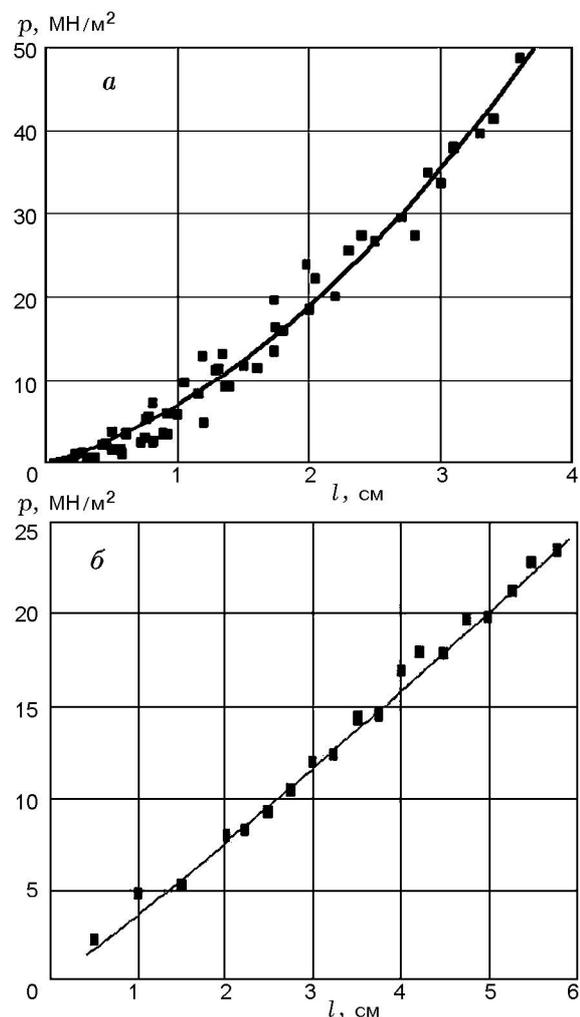


Рис. 2. Калибровочные графики $p = p(l)$:
а — для смеси Ti + C, б — для смеси Ti + 2B

на вход преобразователя ИД-2И, а затем регистрировался цифровым запоминающим осциллографом С9-8.

В экспериментах использовались два порошковых состава: смесь порошков титана и сажи (марки П804-Т), взятых в стехиометрическом соотношении в расчете на конечный продукт TiC, и смесь порошков титана и черного аморфного бора (марки Б-98,7), взятых в стехиометрическом соотношении в расчете на конечный продукт TiB₂. В смеси с сажой титан представлял собой смесь мелкого порошка (марки ПТОМ, в количестве 70 %) и крупного порошка (марки ПТК, в количестве 30 %). Выбор данного соотношения мелкого и крупного титана обеспечивал такие фильтрационные характеристики продукта горения, при которых

не возникали разрывы и трещины в исследуемых длинномерных образцах при СВС, исключались торможение или остановка волны горения при ее распространении и скорость горения вдоль образца была постоянной [6], соответственно не возникали ошибки в измерении давления, вызванные этим явлением. По аналогичной причине в смеси титана с бором использовался только крупный порошок титана марки ПТК.

Для удаления влаги шихту сушили при температуре 400 К и остаточном давлении 10^2 Н/м² в течение 6 ч. Относительная плотность прессовок из смеси Ti + С составляла 0.62, прессовок из смеси Ti + 2В — 0.50. Высокая однородность плотности ($\approx 3\%$) по длине исходных длинномерных прессовок, применявшихся в данной методике, обеспечивала хорошую воспроизводимость экспериментальных результатов.

Калибровочные графики $p(l)$ (см. рис. 2) были построены при сдвиге прессовок различной длины вдоль кварцевой формы в результате воздействия на их торец давления p , создаваемого пуансоном диаметром ≈ 0.42 см. При калибровке длина l образцов, запрессованных в кварцевые формы внутреннего диаметра 0.42 см и длиной $L = 180$ мм, варьировалась для состава Ti + С в интервале $0.3 \div 3.7$ см при относительной плотности 0.62, для состава Ti + 2В — в интервале $0.5 \div 6$ см при относительной плотности 0.50. На калибровочном графике отражено давление на торец прессовки, создающее силу, необходимую для преодоления силы трения покоя между боковой поверхностью прессовки и стенкой кварцевой формы. Калибровочные графики позволяли оценить давление газа в образце в допущении, что усилие, оказываемое выделяющимся в узкой зоне во фронте волны горения газом на прессовку В (длиной l_B) в момент ее сдвига и разрыва образца 1, подобно по величине усилию, оказываемому пуансоном при калибровке на торец прессовки такой же длины и вызывающему ее сдвиг. Для пересчета длины l_B в давление газа, создающее поперечный разрыв в горящем образце, использовались интерполяционные кривые (см. рис. 2). Они были получены приближением калибровочных данных по методу наименьших квадратов многочленом второй степени: $p = 3.728 \cdot 10^2 \cdot l + 2.69 \cdot 10^4 \cdot l^2$ [МН/м²] для Ti + С, $p = 3.673 \cdot 10^2 \cdot l + 7 \cdot 10^2 \cdot l^2$ [МН/м²] для Ti + 2В (l выражено в метрах).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В экспериментах по измерению давления примесного газа изначально независимой варьируемой величиной была длина прессовки l_0 , соответствующая начальному участку составного образца. Выбор различных значений l_0 позволял менять в опытах место возникновения трещины в образце и длину l_A сгоравшей его части и, таким образом, определять в различных сечениях А–В образца давление примесного газа по значению длины его несгоревшего остатка (см. рис. 1). Результаты прямых экспериментальных измерений для составного образца фиксированной общей длины L представляли собой зависимость длины l_B остатка участка 1 от длины его сгоревшей части:

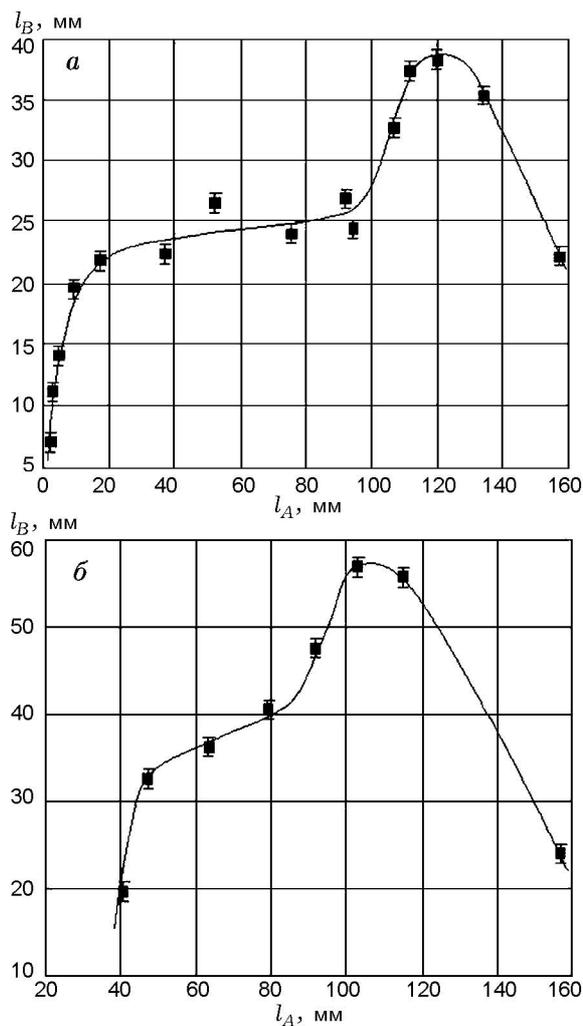


Рис. 3. Зависимость длины несгоревшего участка образца от длины сгоревшей части: а — для смеси Ti + С, б — для смеси Ti + 2В

$l_B = f(l_A)$ (рис. 3). Пересчетом значений l_B по калибровочным графикам (см. рис. 2) находили давление, действующее в месте разрыва образца (сечение $A-B$) на торец прессовки B . Результаты такого пересчета приведены на рис. 4 в виде зависимостей $p(l_A)$: на рис. 4, *a* — для состава $Ti + C$ с удельным выделением примесных газов $V = 39.7 \text{ см}^3$ на 1 г шихты при нормальных условиях, на рис. 4, *б* — для состава $Ti + 2B$ с удельным газовыделением $V = 80.0 \text{ см}^3$ на 1 г шихты при нормальных условиях. Следует отметить, что в данном случае для составного образца с фиксированной общей длиной L представление экспериментальных данных в координатах $p-l_A$ является корректным для отражения характера изменения давления в волне горения по мере ее распространения вдоль длинномерного образца — в отличие от методики, изложенной

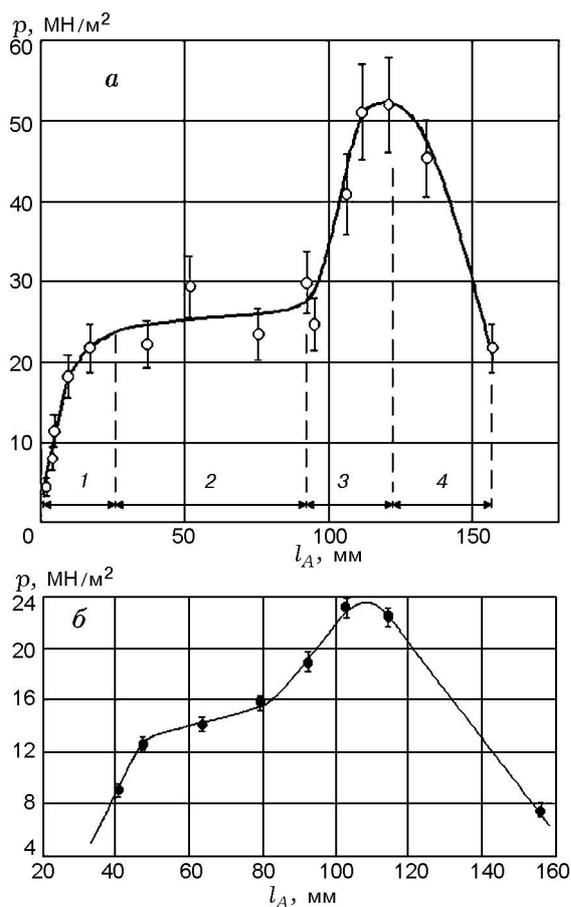


Рис. 4. Зависимость давления в сечении $A-B$ в момент появления разрыва в образце от длины сгоревшей части:

a — для смеси $Ti + C$, *б* — для смеси $Ti + 2B$

в работе [5], где кривые $p(l_A)$ могут только иллюстрировать характер изменения давления в волне горения при ее прохождении по образцу, так как в выполнявшихся в [5] экспериментах общая длина образца изменялась от опыта к опыту, соответственно и условия для истечения примесных газов из образцов в разных экспериментах различались.

Зависимость $p(l_A)$, полученная для состава $Ti + C$ (см. рис. 4, *a*), имеет возрастающий начальный участок 1 при $0 < l_A < l_{A1}$ ($l_{A1} \approx 2.5$ см). Для $l_{A1} < l_A < l_{A2}$ ($l_{A2} \approx 9$ см) на кривой наблюдается относительно стационарный участок 2, давление p_1 на котором растет медленно и составляет $p_1 = 25.0 \pm 4.0 \text{ MN/m}^2$. При $l_A > l_{A2}$ ($l_A = 9 \div 12$ см , участок 3) вновь происходит сравнительно быстрый рост давления до значений $p_2 = 52.0 \pm 6.0 \text{ MN/m}^2$. Последующий спад давления ($l_A > 12$ см , участок 4) объясняется приближением волны горения к холодному торцу образца и быстрым снижением в результате этого длины фильтрационного участка и фильтрационного сопротивления образца в направлении распространения волны горения.

Для смеси $Ti + 2B$ (см. рис. 4, *б*) зависимости $p(l_A)$ присущи особенности, аналогичные тем, что наблюдаются в случае состава $Ti + C$ (см. рис. 4, *a*), но в менее резкой форме. Показательно, что, несмотря на более высокое удельное газовыделение в смеси $Ti + 2B$, давление газов в волне горения таких образцов ниже, чем при горении аналогичных образцов состава $Ti + C$. Это можно объяснить тем, что фильтрационное сопротивление конечного продукта реакции при горении смеси $Ti + 2B$ меньше (т. е. истечение примесного газа через прореагировавшую смесь происходит легче, а следовательно, и давление его может быть ниже), чем для аналогичных образцов состава $Ti + C$. Известно [2], что фильтрационные характеристики конечного продукта горения в значительной степени определяют размер частиц титана в исходной смеси. В данном случае для смеси $Ti + 2B$ использовался только крупный порошок титана, для $Ti + C$ — смесь мелкого и крупного порошков титана (см. выше).

Немонотонность зависимостей $p(l_A)$ объясняется обеспеченной условиями эксперимента возможностью двухсторонней фильтрации примесного газа из образца. Наличие двух возрастающих участков на кривых $p(l_A)$ может быть следствием существования в волне горе-

ния зоны с большим содержанием жидкой фазы при температурах, превышающих температуру плавления титана. Такая зона может обладать значительным фильтрационным сопротивлением и выполнять функцию своеобразной разделительной «мембраны» [2, 7]. В результате ее действия газ, выделяющийся в зоне прогрева, будет преимущественно фильтроваться через исходную смесь, а газ, выделяющийся при более высоких температурах, будет истекать через продукт горения. Следствием такого разделения может стать различный и независимый рост давления газа перед жидкой зоной и за ней. Соответственно разрыв образца (сечение $A-B$) может произойти как перед жидкой зоной, так и за ней — в том месте, где давление примесного газа в волне горения оказалось максимальным. На регистрируемых зависимостях $p(l_A)$ это отразится появлением перегибов, что и иллюстрирует рис. 4.

Наличие двух резко возрастающих участков на кривых $p(l_A)$, разнесенных на значительное расстояние по длине образца, указывает на то, что достижение максимальных значений давления (соответствующих участку 3) возможно лишь при достаточной длине составных образцов (когда максимальное значение l_{A1} превышает l_{A2}), при этом значение l_{A2} и максимальное давление газа в волне горения зависят также и от удельного газовыделения из шихты, и от фильтрационных характеристик прессовки и продукта горения.

Рис. 5 отражает изменение некоторых характеристик продукта горения в системе $Ti + C$ вдоль длины образца — закрытой пористости (1) и эффективного размера капилляров (2). Закрытая пористость на начальном участке образца ($l = 0 \div 50$ мм) падает на 20 ÷ 25 %, что соответствует первому участку роста давления на кривой $p(l_A)$ на рис. 4, затем она остается постоянной. Уменьшение закрытой пористости на начальном участке служит косвенным доказательством увеличения давления газа в образце в пространстве открытых пор, которое замедляет рост размера закрытых пор. С другой стороны, эффективный радиус капилляров после некоторого снижения на начальном участке образца возрастает в интервале $l = 90 \div 120$ мм, что может быть следствием резкого роста на этом участке давления, при котором примесный газ истекает из области фронта волны горения с большей скоростью, интенсивнее расширяя каналы из от-

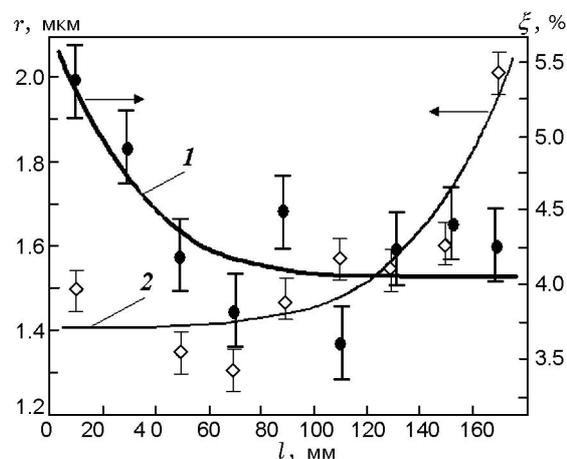


Рис. 5. Изменение закрытой пористости ξ (1) и эффективного размера капилляров r (2) вдоль образца TiC

крытых пор в зоне догорания и увеличивая их эффективное сечение. Можно сделать вывод, что полученные по вышеописанной методике результаты по определению давления во фронте волны горения не противоречат характеру изменений закрытой пористости и эффективного размера капилляров в конечном продукте.

Таким образом, предлагаемая методика позволяет оценить уровень давления во фронте волны горения для различных участков образца, используя возможность формировать искусственный зазор в разных сечениях составного образца. Полученный уровень давлений для системы $Ti-C$ превосходит наблюдавшийся ранее [5]. Зависимости $p(l_A)$ для рассмотренного состава $Ti + C$ и для состава $Ti + 2B$ имеют аналогичный вид. Высокий уровень давления, демонстрируемый на рис. 4, относится лишь к узкой зоне во фронте волны СВС. Давление газа вдоль образца должно быстро снижаться от пикового значения во фронте до гораздо меньших значений (на 1–2 порядка) вследствие истечения газа через поры исходной прессовки и продукта синтеза и дальше через открытые торцы образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлена методика измерения давления примесного газа во фронте волны горения в условиях истечения газа через открытые торцы образца в цилиндрической оболочке. Зависимость давления газа от длины участка образца, пройденного волной горения,

имеет специфический немонотонный вид с выраженным максимумом. Измеренные значения давления примесного газа во фронте волны горения в длинномерных ($L/d \gg 1$) образцах достигают 50 МН/м^2 для состава Ti + C и более 20 МН/м^2 для состава Ti + 2В.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Филоненко А. К., Вершинников В. И.** Газовыделение от примесей при безгазовом горении смесей переходных металлов с бором // Хим. физика. — 1984. — Т. 3, № 3. — С. 430–434.
2. **Щербаков В. А., Сычев А. Е., Штейнберг А. С.** Макрокинетика дегазации в процессе СВС // Физика горения и взрыва. — 1986. — Т. 22, № 4. — С. 55–61.
3. **Shteinberg A. S., Shcherbakov V. A., Ponomarev M. A.** Effect of impurity degassing on solid flame evolution structure: Critical characteristics of solid flame propagation // J. Mater. Synth. and Processing. — 1995. — V. 3, N 2. — P. 83–91.
4. **Ponomarev M. A., Saproinov Yu. A., Shteinberg A. S.** SHS-produced rods for growing single crystals by the method of plasma arc melting // Intern. J. Self-Propagating High-Temp. Synth. — 1999. — V. 8, N 1. — P. 111–124.
5. **Пономарев М. А., Сапронов Ю. А., Штейнберг А. С.** Экспериментальное определение давления примесного газа при горении конденсированной системы в цилиндрической оболочке // Физика горения и взрыва. — 1996. — Т. 32, № 3. — С. 53–58.
6. **Пономарев М. А.** Выращивание монокристаллов тугоплавких соединений из СВС-продуктов методом плазменно-дугового переплава: дис. ... канд. физ.-мат. наук / ИСМАН. — Черноголовка, 1996.
7. **Сеплярский Б. С.** Природа аномальной зависимости скорости горения «безгазовых» систем от диаметра // Докл. АН. — 2004. — Т. 396, № 5. — С. 640–643.

*Поступила в редакцию 5/VI 2009 г.,
в окончательном варианте — 7/V 2010 г.*