

На правах рукописи

Китлер Владимир Давыдович

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

01.02.05–Механика жидкости, газа и плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2009

Работа выполнена в заочной аспирантуре ГОУ ВПО «Томский государственный университет» на кафедре математической физики и в отделе структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
ст.н.с. Кирдяшкин Александр Иванович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
доцент Биматов Владимир Исмагилович

доктор технических наук,
ст.н.с. Немова Татьяна Николаевна

Ведущая организация: Институт теоретической и прикладной
механики им. С.А. Христиановича
СО РАН г. Новосибирск

Защита состоится «29» декабря 2009 г. в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.267.13 при ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д.36.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке ГОУ ВПО «Томский государственный университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д 34а.

Автореферат разослан « » ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор технических наук

Ю.Ф. Христенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Развитие научно-технического прогресса требует создания новых конструкционных материалов, способных работать в агрессивных средах, в условиях высоких температур, механических нагрузок и т.д. Одним из методов получения таких материалов является энергосберегающий процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Суть процесса заключается в организации самоподдерживающихся экзотермических реакций в порошковых системах. Для получения материалов методом СВС необходимо располагать комплексом сведений о механизме процесса, о связи параметров химического взаимодействия с закономерностями формирования структуры и состава продуктов реакции. Умение целенаправленно изменять основные характеристики синтеза позволяет получать новые материалы с заданными свойствами. В случае плавления исходных компонентов и конечных продуктов при протекании СВС существенное влияние на кинетику гетерогенной реакции и динамику структурных превращений реакционной системы оказывают капиллярные явления в образующихся расплавах. При СВС высокопористых материалов капиллярные силы, в сравнении с действием гравитации и газового давления, являются доминирующим фактором, который обеспечивает дополнительную интенсификацию конвективного тепло-массопереноса внутри реакционной волны. Наиболее детально изучен эффект капиллярного растекания плавящихся частиц порошковой смеси, который может видоизменять кинетический режим реакции СВС и приводить к формированию специфической морфологии пористого продукта взаимодействия, где геометрия пор повторяет контуры плавящихся частиц. К настоящему времени в процессах СВС практически неизученными остаются другие капиллярные эффекты - конвекция Марангони и градиентная фильтрация расплавов, которые имеют свои особенности в условиях температурной, химической и структурной неоднородности волны горения гетерогенных систем.

Изучение указанных эффектов актуально в связи с необходимостью расширения представлений о механизме горения гетерогенных систем и разработки новых технологий СВ-синтеза функциональных пористых материалов для фильтров, катализаторов и др.

Целью работы является изучение природы капиллярных явлений в процессах СВС и их влияние на закономерности горения и формирования структуры продуктов.

Для достижения этой цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследовать особенности капиллярных явлений при протекании гетерогенных неизотермических реакций на модельных системах в условиях, имитирующих температурные и динамические режимы протекания СВС.

2. На примере систем Ni-Al, Ti-B-Cu, FeO-Al-Al₂O₃ и др. изучить взаимосвязь параметров конвекции Марангони, градиентной фильтрации расплавов в волне СВС порошковых смесей с динамикой горения и формирования структуры продуктов.

3. Разработать методические основы СВС высокопористых термостойких материалов для газовых энергосберегающих горелок и каталитических систем с учетом капиллярных эффектов.

Новизна полученных результатов

1. Разработана новая методика изучения контактного взаимодействия разнородных расплавов в неизотермических условиях, близких к температурной структуре реальной волны СВС. Методика основана на импульсном нагреве модельных реакционных систем лазерным излучением.

2. Установлены эффекты реакционной капиллярной конвекции расплавов в волне горения, включающие перемешивание жидких реагентов на масштабе отдельных частиц (конвекция Марангони) и фильтрационное перераспределение расплава на масштабе волны горения (градиентная фильтрация), связанные с действием поверхностных сил в условиях температурной и химической неоднородности среды. Определены механизмы влияния указанных капиллярных эффектов на динамику горения и формирования различных типов пористых структур СВС.

3. Установлен капиллярный механизм фазоразделения продуктов высокотемпературных алюмотермических реакций.

4. Разработаны методические основы получения высокопористых термостойких изделий для газовых энергосберегающих горелок и катализаторов на базе интерметаллидных и металло-оксидных композиционных СВС - материалов.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Капиллярный гидродинамический механизм смешения расплавленных компонентов в волне безгазового горения интерметаллидных и гибридных систем, обусловленный конвекцией Марангони, который может обеспечить повышение эффективной скорости массопереноса в $10^2 \div 10^4$ раз в сравнении с молекулярной диффузией. Указанный механизм является причиной повышения линейной скорости горения и интенсификации процесса теплового взрыва при увеличении размера частиц исходных компонентов смеси, формирования упорядоченно-ячеистой микроструктуры продукта взаимодействия.

2. Капиллярный гидродинамический механизм спинового режима безгазового горения порошковых смесей, обусловленный фильтрационным перераспределением расплава легкоплавкого компонента под действием градиента температуры на масштабе волны горения. Геометрическая форма реакционного фронта определяется характеристиками капиллярного проникновения расплава в низкотемпературные участки волны горения.

3. Особенности формирования структуры высокопористых материалов СВС, учитывающих капиллярные эффекты в волне горения, в том числе, условия образования градиентной пористости и продукта в виде пористого скелета из спаянных капель округлой формы.

Практическая ценность работы

С использованием импульсного нагрева лазерным излучением, разработана методика изучения контактного взаимодействия разнородных расплавов в неизотермических условиях, моделирующая температурную структуру волны СВС.

Разработаны методические основы получения высокопористых термостойких изделий для газовых энергосберегающих горелок и катализаторов на базе интерметаллидных и металло-оксидных композиционных материалов СВС.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы «Исследование физико-химических процессов СВС многофункциональных материалов, в том числе с использованием полей», «Изучение быстропротекающих химических процессов в гетерогенных системах, образующих конденсированные продукты реакции, в условиях физического воздействия» ГР № 01.2.0007 01450ГР № 01.2.00100846. Работа получила поддержку РФФИ (грант № 05-03-32139-а, № 08-03-0032, № 05-03-98000-р_объ_а, № 08-03-99032-р_офи), фонда CRDF (грант ТОО 16-02).

Достоверность научных результатов и выводов подтверждается применением новейших оптических методов исследования распространения волны горения, современных методов анализа структуры и фазового состава, сопоставлением полученных автором экспериментальных результатов с имеющимися литературными данными.

Публикации

Результаты диссертации представлены в 16 работах, опубликованных в российских и зарубежных научных журналах, сборниках, трудах и материалах Всероссийских и Международных конференций, в том числе 5 в журналах, рекомендованных ВАК.

Апробация работы

Результаты докладывались на I Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (Alma-Ata, 1991), IV Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (Toledo, Spain, 1997), III Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2002), VI Международном симпозиуме по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (Haifa, Israel, 2002), V Всероссийской научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2006), IV Международном симпозиуме «Горение и плазмохимия» (Алматы, Казахстан, 2007), VI Международном семинаре по структуре пламен (Brussels Belgium, 2008), VI Всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2008), а также на научных семинарах отдела структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН.

Структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, перечня использованной литературы и приложения. Общий объем диссертации составляет 149 страницы (включая 55 рисунков, 5 таблиц, 120 библиографических названий).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и определены цели работы, ее тематика, сформулированы выносимые на защиту положения и научная новизна результатов исследований, отражена их практическая значимость.

Первая глава диссертации посвящена обзору известных литературных данных о механизмах горения и структурообразования в гетерогенных системах, образующих конденсированные продукты взаимодействия в условиях стационарного и нестационарного послойного горения и теплового взрыва.

Освещены особенности СВС с частичным или полным плавлением компонентов в волне горения. Отдельное внимание уделено существующим представлениям о влиянии капиллярного растекания плавящегося компонента в реакционной смеси на закономерности горения.

Вторая глава является методической. В ней даны характеристики использованных порошковых реагентов. Описаны способы приготовления реакционных смесей, условия проведения СВС, методики измерения скорости и температуры горения, динамики структурообразования в реакционной волне с использованием термопарных измерений и видеосъемки процесса горения. Представлены инструментальные методы, примененные для исследования продуктов реакции: растровая электронная микроскопия; рентгенофазовый, металлографический и микрорентгеноспектральный анализы. Описана специально разработанная методика лазерной закалки для изучения контактного взаимодействия разнородных расплавов в неизотермических условиях. Суть методики заключается в быстром нагреве поверхности модельных биметаллических систем кратковременным импульсом мощного лазерного излучения (рисунок 1а). Исследуемые образцы представляли собой сборки из разнородных металлов различных конструкций (рисунок 1б, 1в, 1г).

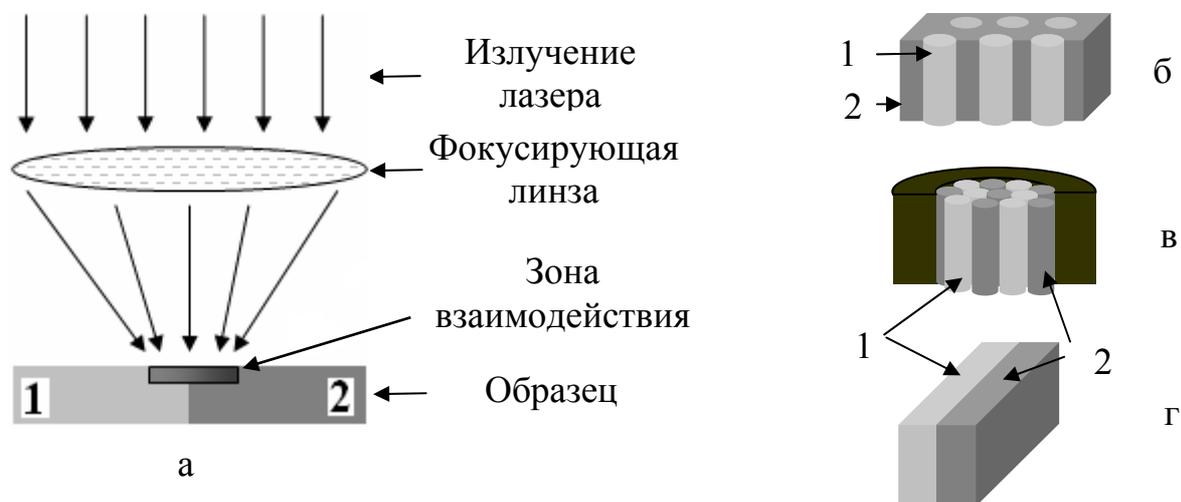


Рисунок 1—Схемы лазерной закалки (а) и исследуемых модельных биметаллических систем (б, в, г): б—сборка проволок (1), запрессованных в порошковую матрицу (2); в—сборка проволок (1, 2), обжатых в стальной обойме; г—притертые пластины (1, 2). 1—Ni, Ti; 2—Al, Fe

В процессе нагрева происходит плавление тонкого приповерхностного слоя образца ($\sim 10^{-4}$ м) и развитие процесса взаимодействия расплавов в зоне контакта металлов. После окончания действия лазерного импульса реализуется быстрое ($\sim 10^{-3}$ с) охлаждение приповерхностного слоя за счет отвода тепла в объем образца, что позволяет закалывать промежуточное состояние реакционного процесса. В работе использовался импульсный лазер ГОС 1001 мощностью 400 Вт, длиной волны 1.06 мкм,

создающий плотность потока излучения $q=(0.3\div 3)\cdot 10^9$ Вт/м² в течение времени импульса $t_{\text{и}}\approx 10^{-3}$ с. Как показывают проведенные в работе оценки, тепловые характеристики модельных систем в зоне воздействия лазерного излучения (максимальная температура разогрева поверхности образца $\sim 10^3$ К, скорость нагрева $\sim 10^5\div 10^6$ К/с и градиент температуры $\sim 10^6\div 10^7$ К/м) близки к аналогичным параметрам волны гетерогенного горения. Отсюда следует вывод о том, что данная методика позволяет анализировать процесс контактного взаимодействия расплавов в условиях, подобных СВС.

В третьей главе представлены результаты исследования особенностей капиллярных явлений на модельных гетерогенных системах в условиях, имитирующих температурные режимы протекания реакций СВС.

С использованием методики лазерной закалки показано, что в отсутствие плавления состав и структура зоны контакта разнородных металлов в биметаллических образцах после лазерной термообработки практически не отличаются от исходного состояния. Это свидетельствует о незначительности развития процессов гетерогенной твердофазной диффузии за время действия лазерного импульса. В случае плавления поверхностного слоя образца в контактной зоне наблюдается развитие вихревых конвективных потоков расплавов различного состава (рисунок 2), имеющих пространственный масштаб $50\div 1000$ мкм, которые реализуются во всем расплавленном слое и обеспечивают быстрое перемешивание компонентов системы. Максимальный размер вихревых образований ограничен масштабом гетерогенности исходной биметаллической системы (для проволоочной сборки) либо размером пятна лазерного нагрева (для притертых пластин). Минимальный размер зависит от конкретной системы и составляет $20\div 50$ мкм.

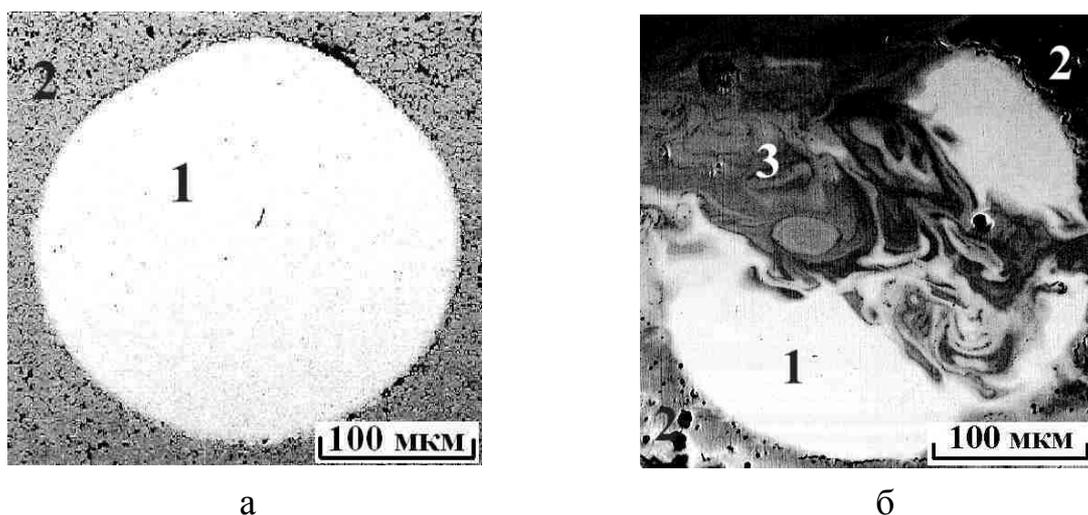


Рисунок 2—Электронно-растровая фотография поверхности сборки Fe-Ni до (а) и после (б) импульсной лазерной обработки

1—проволока Ni, 2—порошок Fe, 3—сплавы Fe-Ni переменного состава

Из соотношения максимального пространственного масштаба потоков и времени существования расплава ($\sim 10^{-3}$ с) оценочный уровень скорости потоков составляет ~ 1.0 м/с.

Наблюдаемые конвективные потоки объясняются действием капиллярных сил на свободной поверхности расплавленных металлов в условиях температурной и химической неоднородности (конвекция Марангони).

Анализ динамических характеристик процесса реакционного смешения разнородных расплавов путем конвекции Марангони реализован в модельных биметаллических системах, представляющих собой скрутки проволок (Ti–Ni, Ni–Al) диаметром $0.25 \div 0.50$ мм. Здесь процесс происходит в самоподдерживающемся волновом режиме, являющимся близким аналогом горения порошковых систем.

Процесс инициируется при нагреве скруток прямым пропусканием электрического тока до точки плавления Al (система Ni–Al) и Ni (система Ti–Ni). Волна реакционного смешения представляет собой высокотемпературную ($2200 \div 2700$ К) каплю, которая перемещается по скрутке со скоростью $180 \div 200$ мм/с (система Ni–Al) и $20 \div 25$ мм/с (система Ti–Ni) (рисунок 3). Расплавы Al, Ni, Ti, поступающие из проволок перемешиваются внутри капли под действием капиллярных сил на ее свободной поверхности. Температурная неоднородность расплавов внутри капли объясняется высокой интенсивностью конвекции, когда число Льюиса $Lu \geq 1$.

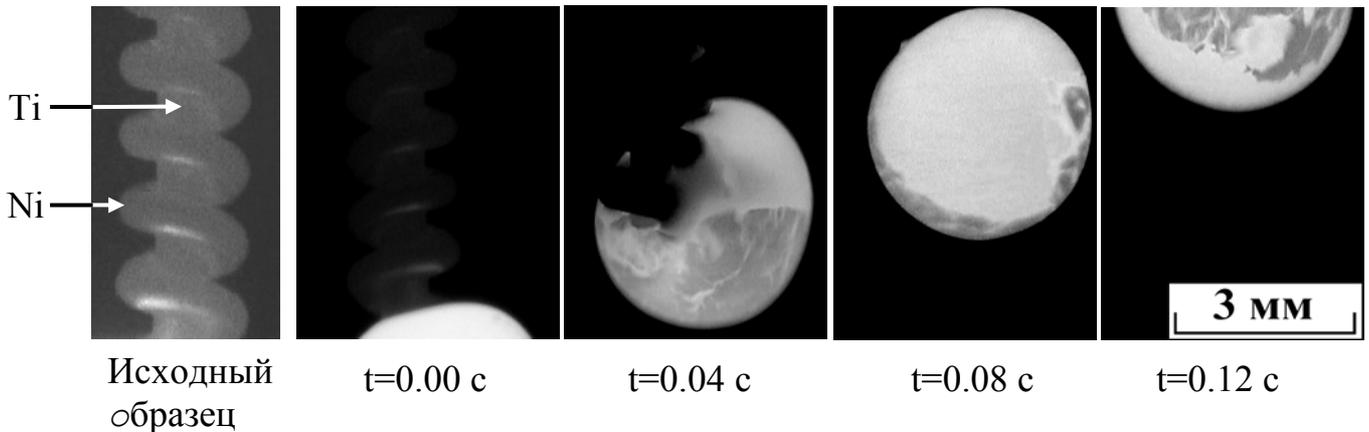


Рисунок 3—Кадры видеосъемки процесса горения проволочной скрутки Ti–Ni:

Исследования закаленных промежуточных продуктов реакции показали, что материал капли формируется в виде упорядоченной системы более или менее правильных многогранников размером ≤ 0.1 мм, отражающих структуру конвективных циркуляционных ячеек (рисунок 4). Здесь линии тока жидкости в ячейках задают направление текстуры кристаллизованного материала.

Исходя из анализа характерных времен смешения расплавов $\sim d^2/D_e$ и прогрева проволок $\sim a/V_F^2$ (a , d – коэффициент температуропроводности и размер капли, V_F – линейная скорость волны) проведена оценка эффективного коэффициента массопереноса (D_e) в капле. Полученные величины $D_e \sim 10^{-5}$ м²/с (система Ti–Ni), $D_e \sim 10^{-4}$ м²/с (система Ni–Al) на $4 \div 5$ порядков превышают уровень

массопереноса, характерный для обычной молекулярной диффузии в расплавах.

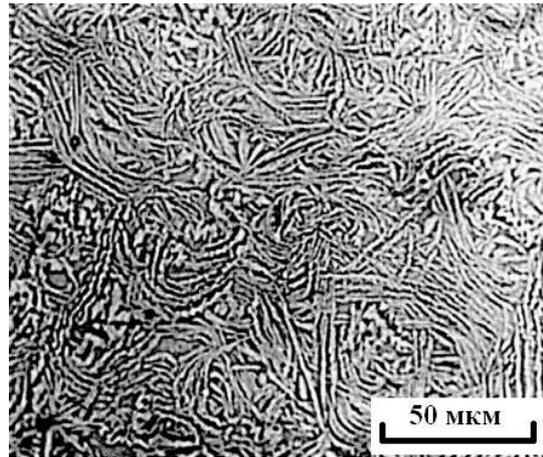


Рисунок 4—Оптическая микрофотография продукта реакции проволоочной скрутки Ni–Al

Высокая интенсивность смешения расплавов в капле объясняется турбулентным режимом конвекции Марангони. В этом случае скорость массопереноса характеризуется коэффициентом турбулентной диффузии, величина которого вполне соответствует D_e . Реализация турбулентного режима течений в капле определяется условием $Re = vrg/\mu \geq 1500$, где v – скорость течения; r – радиус капли; ρ , μ – соответственно, эффективные плотность и вязкость расплава. В первом приближении скорость течения расплава можно оценить на основе данных известного теоретического анализа скорости растекания пленки одной жидкости по поверхности другой: $v \sim [(\Delta\sigma)^2/\rho\mu g]^{1/3} \sim 1.0$ м/с, где $\Delta\sigma$ – разность поверхностного натяжения жидкостей. Отсюда следует, что турбулентный режим конвекции Марангони возможен при $r \geq 1$ мм.

Для исследования особенностей капиллярного растекания плавящихся реагентов при протекании гетерогенной экзотермической реакции использовалась модельная система в виде пластин компактного относительно легкоплавкого металла, разделенных порошковыми слоями более тугоплавкого компонента (Ti–B, Al–Ni). Здесь после плавления первой пластины процесс реакционной пропитки протекает в самоподдерживающемся волновом режиме в виде стадий капиллярного растекания расплава, сочетающегося с экзотермическим взаимодействием компонентов системы, плавления очередной пластины и т.д. Продуктом реакции являются слои из интерметаллидных и боридных соединений, разделенных пустотами на месте пластин.

Как показывают наблюдения, проникновение расплава в порошковый слой происходит в локальном месте с последующим распространением зоны пропитки вдоль слоя, то есть геометрия фронта пропитки периодически изменяется (рисунок 5). Необходимо отметить, что в изотермических условиях капиллярное растекание жидкости в пористой среде обычно сопровождается распространением фронта фильтрации практически постоянной геометрии. Наблюдаемый характер

реакционной пропитки объясняется следующим образом. Растекание металлической пластины происходит не с момента ее плавления, а в течение некоторого времени, необходимого для прогрева порошкового слоя до достижения температуры, при которой происходит смачивание твердых частиц расплавом. В силу флуктуаций параметров теплопереноса указанное условие в начале реализуется в локальном участке слоя, где происходит первичное проникновение расплава и формирование реакционного очага. В дальнейшем область проникновения расплава расширяется вследствие формирования наиболее благоприятных условий прогрева порошкового слоя перед очагом. Таким образом, особенности процесса реакционной пропитки в изученной модельной системе связаны с градиентом температуры в зоне фильтрации расплава.

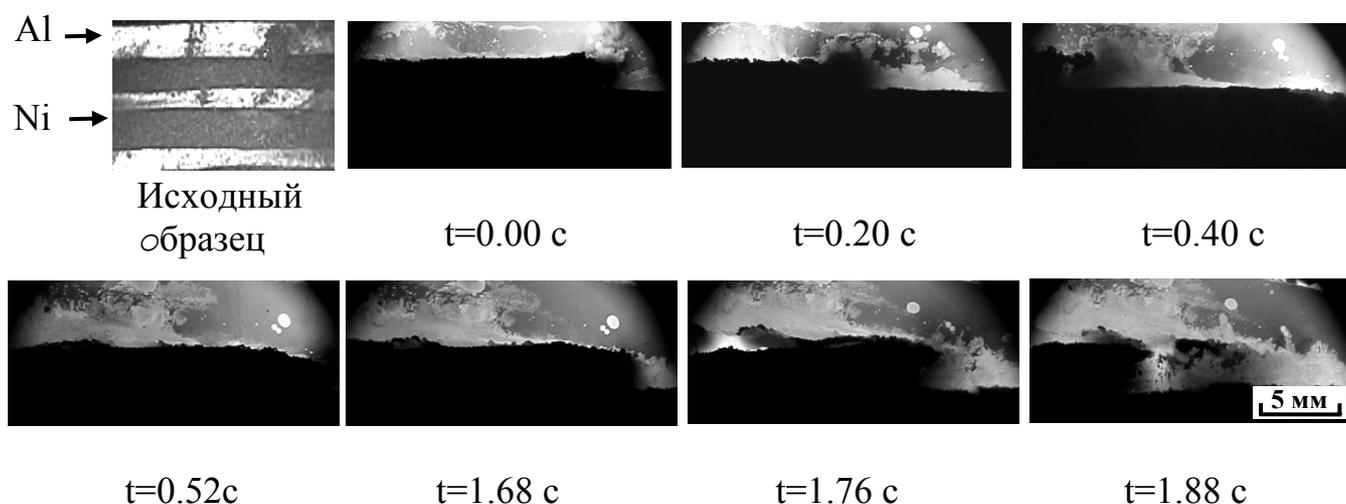


Рисунок 5—Кадры видеосъемки процесса реакционной пропитки пористого никеля расплавом алюминия в режиме горения:

В четвертой главе представлены результаты исследований влияния градиентной фильтрации и конвекции Марангони в расплавах на характеристики горения и структурообразования плавящихся порошковых систем при протекании СВС.

В первом разделе показана возможность капиллярной фильтрации расплава плавящихся компонентов реакционной системы не только на масштабе отдельных частиц, но и в пределах всей волны горения под действием капиллярного давления, связанного с градиентом температуры (градиентная фильтрация). Оценочное значение линейной скорости фильтрации на масштабе волны горения следует из формулы Пуазейля, примененной для вязкого течения жидкости в пористой среде:

$$V_c \sim r(\sigma_c - \sigma_0) / 8\mu l_c \quad (1),$$

где V_c , l_c – скорость течения расплава и толщина зоны фильтрации в волне горения; σ_0 , σ_c – поверхностные натяжения расплава при температуре плавления легкоплавкого компонента и максимальной температуре горения, соответственно; $r \sim d_s$ – размер капилляров; d_s – размер твердых частиц; μ – вязкость расплава. Эффект градиентной фильтрации реализуется при условии: $t_F \geq t_c$, где $t_F \sim a/V_F^2$, $t_c \sim l_c/V_c$ –

характерные времена горения и фильтрации, соответственно: a – температуропроводность системы; V_F – скорость горения. Показано, что это условие выполняется при использовании частиц $d_s \sim 10^{-6} \div 10^{-5}$ м и скорости горения $V_F < 10^2$ м/с.

Экспериментальным подтверждением градиентной фильтрации является возникновение периодической неоднородности химического состава (рисунок 6) и пористости (рисунок 7б) в системах Ni–Al, Ti–B–Cu при распространения волны безгазового горения.

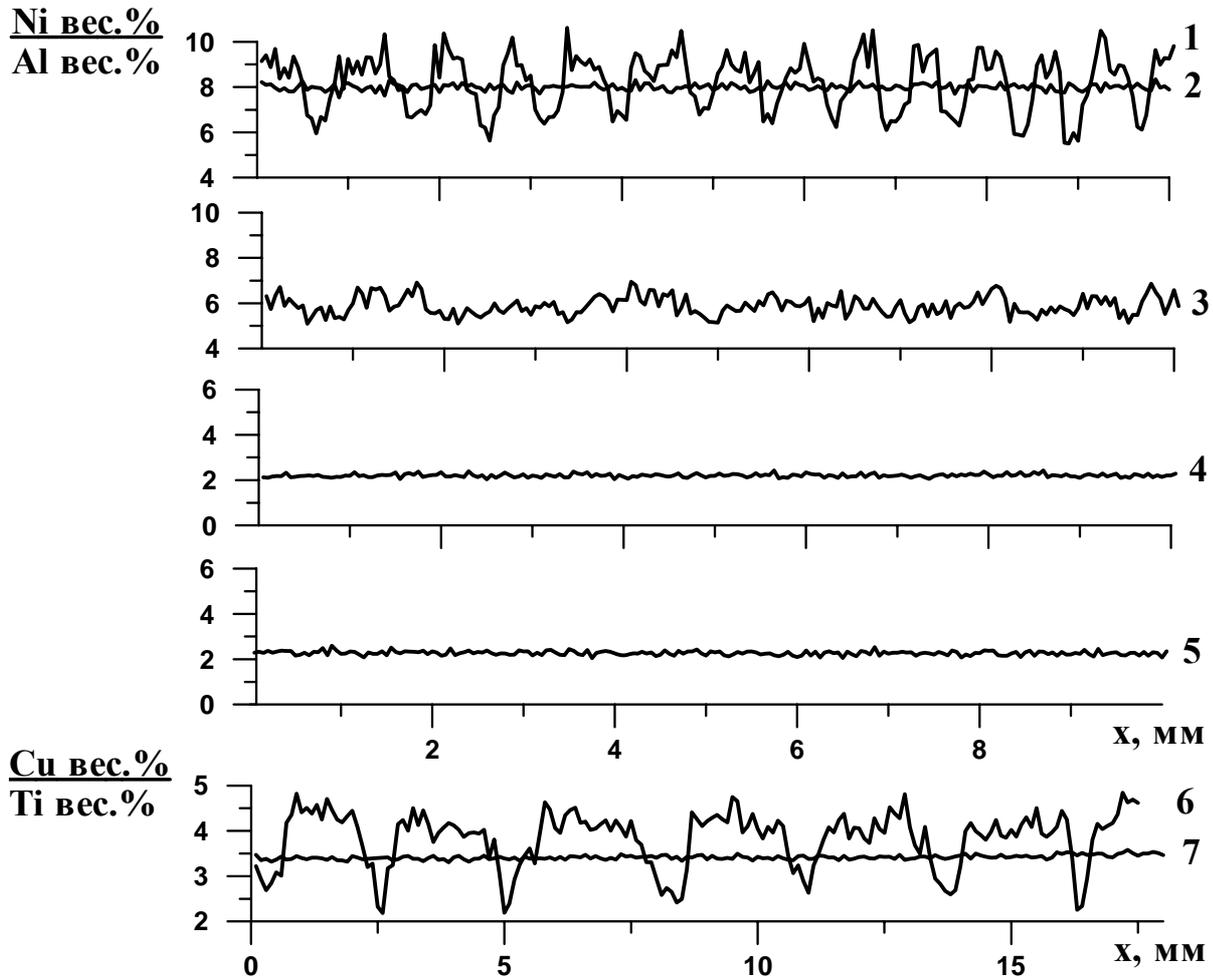


Рисунок 6– Распределения концентрации компонентов в исходных образцах (2 – Ni+11%Al, 5 – Ni+31.5%Al, 7 – Ti + 9.3 % B+70% Cu) и в продуктах горения (1 – Ni+11%Al, 3 – Ni+20%Al, 4 – Ni+31.5%Al, 6 – Ti+9.3%B+70% Cu) по данным микрорентгеноспектрального анализа:

x – координата вдоль оси образца в направлении распространения горения;
 $\rho_{\text{отн.}} = 0.45$; исходные порошки: Ni–ПНК 1 Л5, Al–АСД4, Ti–ПТМ, Cu–ПМС1, бор аморфный черный; (здесь и далее приведены весовые концентрации)

Эффект градиентной фильтрации наиболее выражен при исходной пористости образцов более 50%. Относительно тугоплавкие компоненты указанных систем – порошки Ni, Ti ($d_s \sim 10^{-5}$ м) и B ($d_s \sim 10^{-6}$ м), легкоплавкие порошки Al и Cu, соответственно. Масштаб наблюдаемых неоднородностей продукта реакции в

10÷100 раз превышает размер исходных частиц. Возникновение неоднородностей такого размера не может быть обеспечено диффузионными процессами в силу малости характерного времени горения относительно характерного времени диффузии на масштабе неоднородности. Существенное влияние примесных газовыделений на массоперенос Al и Cu также маловероятно в связи с предварительным удалением легколетучих примесей из исходных компонентов путем термовакуумной обработки.

Формирование периодической неоднородной структуры сопровождается спиновым режимом СВС, где во фронте горения наблюдаются локальные очаги, движущиеся вдоль поверхности фронта со скоростью (V_s), в 6÷20 раз превышающую среднюю нормальную скорость горения. Из анализа данных видеосъемки процесса горения с лазерной подсветкой следует, что на траектории движения очагов образуются слои повышенной пористости. Слои визуализируются как возникающие за очагом темные полосы (рисунок 7а), что обусловлено уменьшением отражательной способности поверхности образца за счет локального повышения пористости. Время формирования слоев повышенной пористости составляет величину 0.4÷1.0 с. Последняя близка к оценке времени капиллярного перераспределения расплава, определяемого формулой (1).

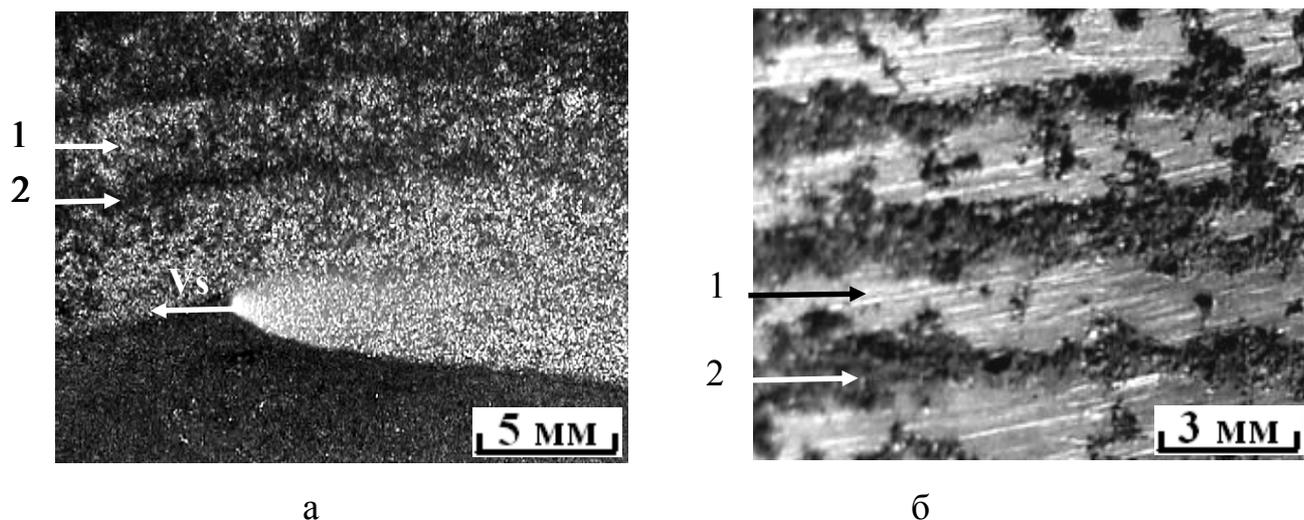


Рисунок 7—Фотографии поверхности образца $Ti+9.3\%B+70\%Cu$ в процессе горения с лазерной подсветкой (а) и разреза конечного продукта (б);

- 1—слои пониженной пористости и повышенной концентрацией Cu,
- 2—слои повышенной пористости и пониженной концентрацией Cu.

В системе Ni–Al повышение концентрации Al от 11% до 31.5% приводит к увеличению скорости горения от 5 мм/с до 40 мм/с и пропорциональному снижению величины химической неоднородности, генерируемой волной (рисунок 6). Для смеси Ni+31.5%Al макроскопические распределения концентрации компонентов в исходной системе и продуктах горения практически одинаковы. Это объясняется изменением соотношения характерных времен от $t_F/t_c > 1$ до $t_F/t_c < 1$ с увеличением скорости горения.

Из полученных данных следует взаимосвязь между эффектом градиентной фильтрации и спиновым режимом горения. Возникновение спиновых очагов во фронте горения объясняется неоднородным (по поверхности фронта) проникновением расплава легкоплавкого компонента. В результате этого за счет дополнительного конвективного тепло–массопереноса в локальных участках волны горения создаются наиболее благоприятные условия для протекания гетерогенной реакции. Здесь геометрия реакционной волны, по сути, отражает форму фронта градиентной фильтрации расплава. Аналогичный эффект реализуется в процессе реакционной пропитки модельных слоевых систем, рассмотренном в главе 3. Подтверждением гидродинамической природы спинового горения является исчезновение локальных очагов в волне горения при затруднении фильтрации за счет уплотнения исходной порошковой смеси (рисунок 8).

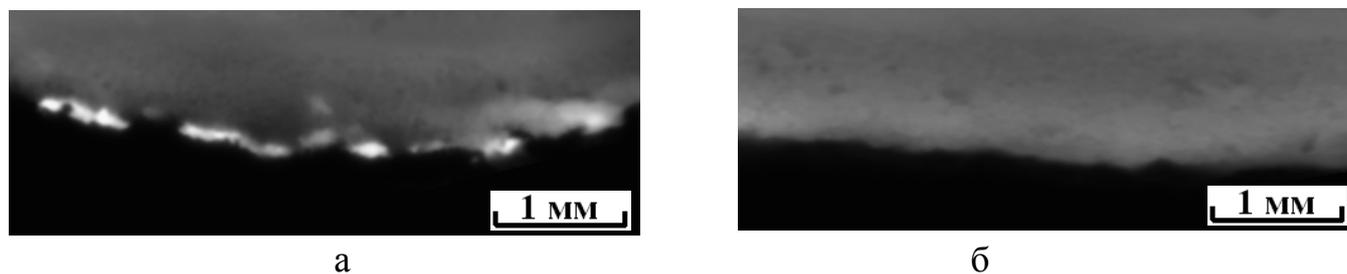
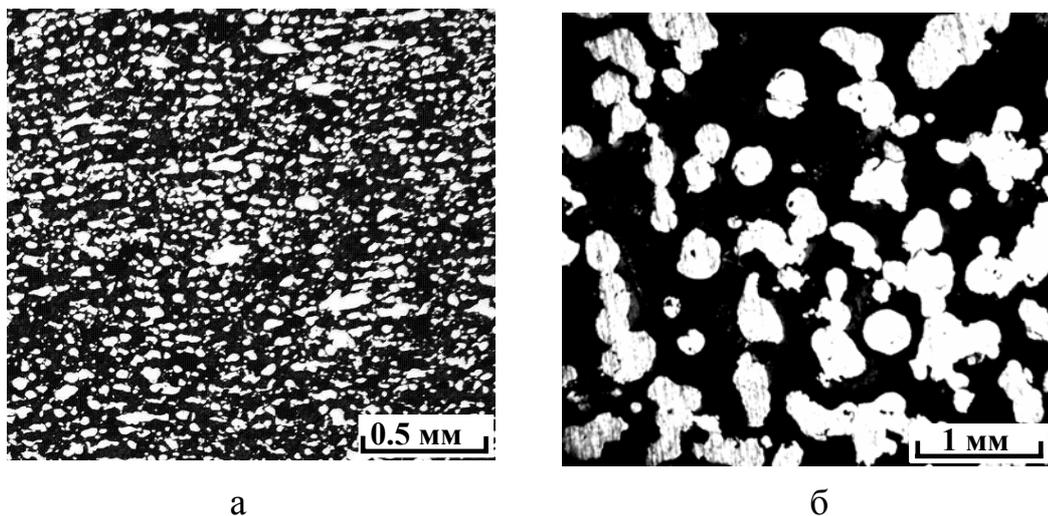


Рисунок 8—Фотографии волны горения состава Ni+31.5%Al
а— $\rho_{\text{отн}}=0.45$ и б— $\rho_{\text{отн}}=0.75$

Во втором разделе изучена роль конвекции Марангони в процессах горения и формирования структуры продуктов СВС в плавящихся низкоплотных порошковых системах: Ni–Al, FeO–Al–Al₂O₃, NiO–MgO–Al и др.

Согласно проведенным исследованиям, морфология пористого продукта СВС формируется в результате капиллярной коалесценции расплавленных частиц компонентов в реакционной волне (рисунок 9а). Эффект обусловлен нарушениями сплошности смеси в предпламенной зоне волны горения. Из-за выделения избытка энтальпии на местах микроразрывов смеси температура локальных участков волны существенно (на 100÷300К) превышает среднюю температуру горения. Это приводит к полному плавлению системы и усилению коалесценции. Наиболее выражен эффект при специальном введении в исходную смесь небольшого количества добавок (MgCO₃, LiOH и др.), газифицирующихся при горении. В этом случае продукт реакции формируется в виде пористого скелета из спаянных капель округлой формы (рисунок 9б). Размер капель увеличивается с ростом концентрации добавок. Механизм формирования капельной структуры следует из анализа данных скоростной видеосъемки.

Под действием газовыделений перед реакционной волной смесь фрагментируется на минигранулы (0.03÷0.01 мм) и формируется псевдооживленный слой, где происходит циркуляция минигранул. Процесс СВС представляется последовательными стадиями нагрева (0.5÷1.0 с) и теплового взрыва (0.01 ÷ 0.02 с) псевдооживленного слоя. В ходе реакции минигранулы превращаются в мелкие расплавленные капли, которые коалесцируют между собой и формируют большую каплю - элемент пористого скелета конечного продукта.



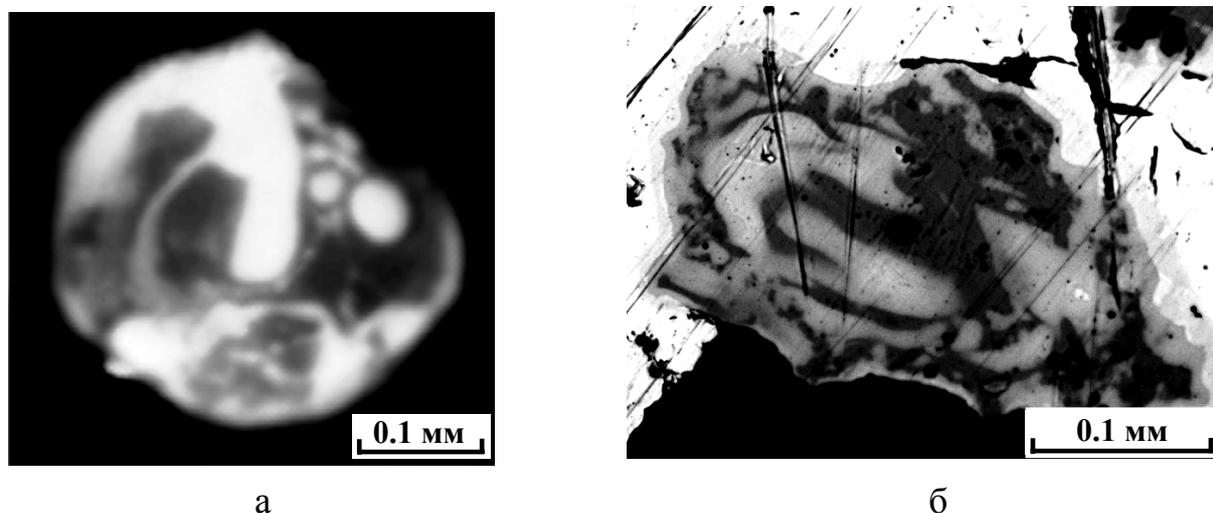
а

б

Рисунок 9–Фотография разреза продукта реакции смеси Ni+31.5%Al (а) и Ni+31.5%Al+газифицирующая добавка (б)

Химические превращения системы сопровождаются разогревом капель и развитием конвекции Марангони. Последнее подтверждается наличием вихреобразных образований в структуре температурного поля на поверхности частиц при взрыве и в структуре закаленных продуктов реакции (рисунок 10).

Подобные структуры наблюдались в модельных системах при лазерной закалке и горении проволочных скруток.



а

б

Рисунок 10–Структура яркостного температурного поля на поверхности капельных образований в волне горения (а) и структура в закаленных продуктах реакции (б)

а–кадр скоростной видеосъемки процесса

б–светооптическая фотография шлифа

Время прохождения химической реакции ($0.2 \div 0.4$ мс), фиксируемое скоростной видеосъемкой по разогреву отдельных минигранул (капельных образований) до максимальной температуры, на $1 \div 2$ порядка меньше времени смешения компонентов в режиме молекулярной диффузии. Это объясняется

развитием турбулентной диффузии, обеспечивающей повышенную скорость массопереноса.

Проведено исследование процесса фазоразделения продуктов горения алюмотермической системы $\text{FeO}-\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Показано, что горение протекает с образованием эмульсии в виде металлических капель состава FeAl_a в оксидном расплаве состава $\text{Fe}_b\text{Al}_c\text{O}_d$. На межфазных границах расплав - металлическая капля происходит восстановительная реакция, в ходе которой $a \rightarrow 0$, $b \rightarrow 0$, $c \rightarrow 2$, $d \rightarrow 3$. Установлено, что процесс сопровождается независимым от направления силы тяжести хаотичными поступательным и вращательным движениями металлических капель внутри оксидного расплава. В результате этого происходят столкновения и коалесценция капель (рисунок 11).

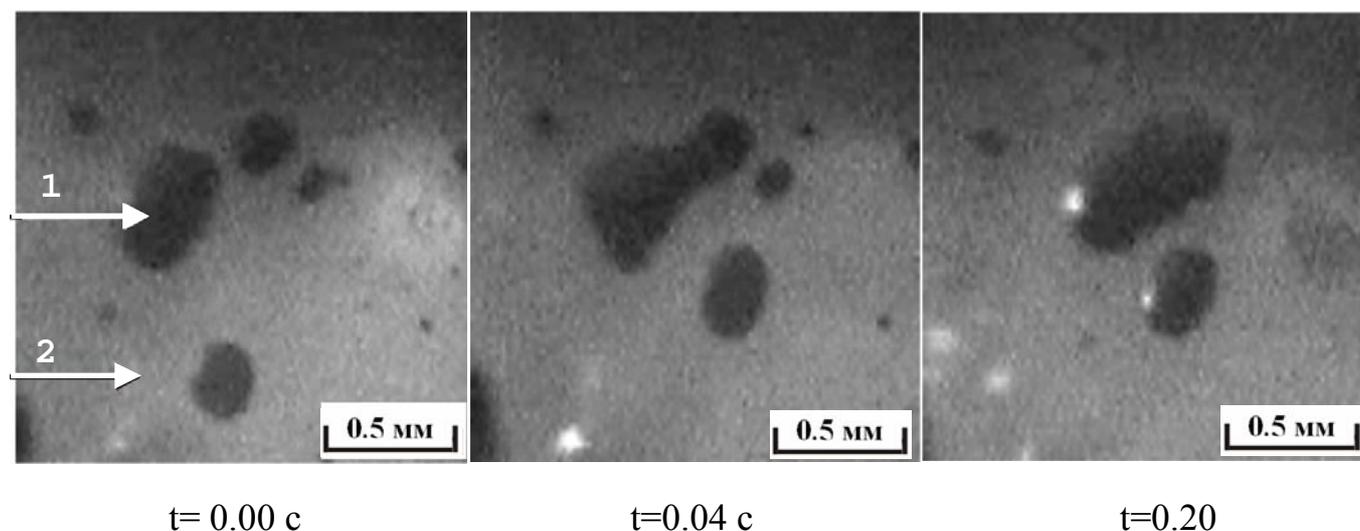


Рисунок 11—Кадры видеосъемки участка волны горения смеси $\text{FeO}+18\%\text{Al}+10\%\text{Al}_2\text{O}_3$; 1—металлическая капля, 2—оксидный расплав

Наблюдаемые движения объясняются действием конвекции Марангони, которая вызвана температурной и химической неоднородностью межфазных границ расплавов и стимулирует эффект капиллярного дрейфа капель. С использованием известных данных теоретического анализа гидродинамики эмульсионных систем, применительно к условиям исследуемой металлотормической реакции получена оценка скорости капиллярного дрейфа металлических капель внутри оксидного расплава:

$$V_d \sim \Delta\sigma / (4\mu_1 + 6\mu_2) \sim 10^{-2} \div 10^{-1} \text{ м/с},$$

где μ_1 , μ_2 - вязкости оксидного и металлического расплавов, соответственно; $\Delta\sigma$ - максимальный перепад поверхностного натяжения на межфазной границе металлическая капля – оксидный расплав. Капиллярный дрейф является хаотичным в силу случайного направления градиента поверхностного натяжения.

Динамика процесса разделения целевого металла и оксидного шлака в продуктах горения металлотормических систем определяется скоростью поступательного движения металлических капель. Сравнение V_d и скорости гравитационного осаждения капель по формуле Стокса: $V_g \sim \Delta\rho g d^2 / 18\mu_1$, где $\Delta\rho$ – разность плотностей металлического и оксидного расплавов, g – ускорение

свободного падения, d - диаметр капли, показывает, что $V_d > V_g$ при $d < 10^{-3}$ м. Отсюда следует вывод о том, что процесс фазоразделения на определенных стадиях контролируется механизмом капиллярного дрейфа. Указанный механизм объясняет известный эффект фазоразделения металлотермических систем в условиях невесомости. Капиллярный механизм фазоразделения также наблюдается в системах NiO–MgO–Al и др.

В третьем разделе исследованы динамические характеристики волнового горения и теплового взрыва ряда плавящихся порошковых систем (Ni–Al, Ti–Si, Ti–Ni, FeO–Al–Al₂O₃ и др.). Установлено, что зависимость скорости горения от размера частиц исходных компонентов может иметь немонотонный S – образный характер (рисунок 12). С ростом размера частиц до определенного критического размера скорость горения уменьшается, а в дальнейшем - снова увеличивается. Это объясняется сменой режимов массопереноса в ведущей зоне реакционной волны: от режима молекулярной диффузии к режиму турбулентной диффузии. В этом случае критический размер частиц соответствует минимальному размеру реакционной ячейки волны, при котором возможно развитие конвекции Марангони в турбулентном режиме.

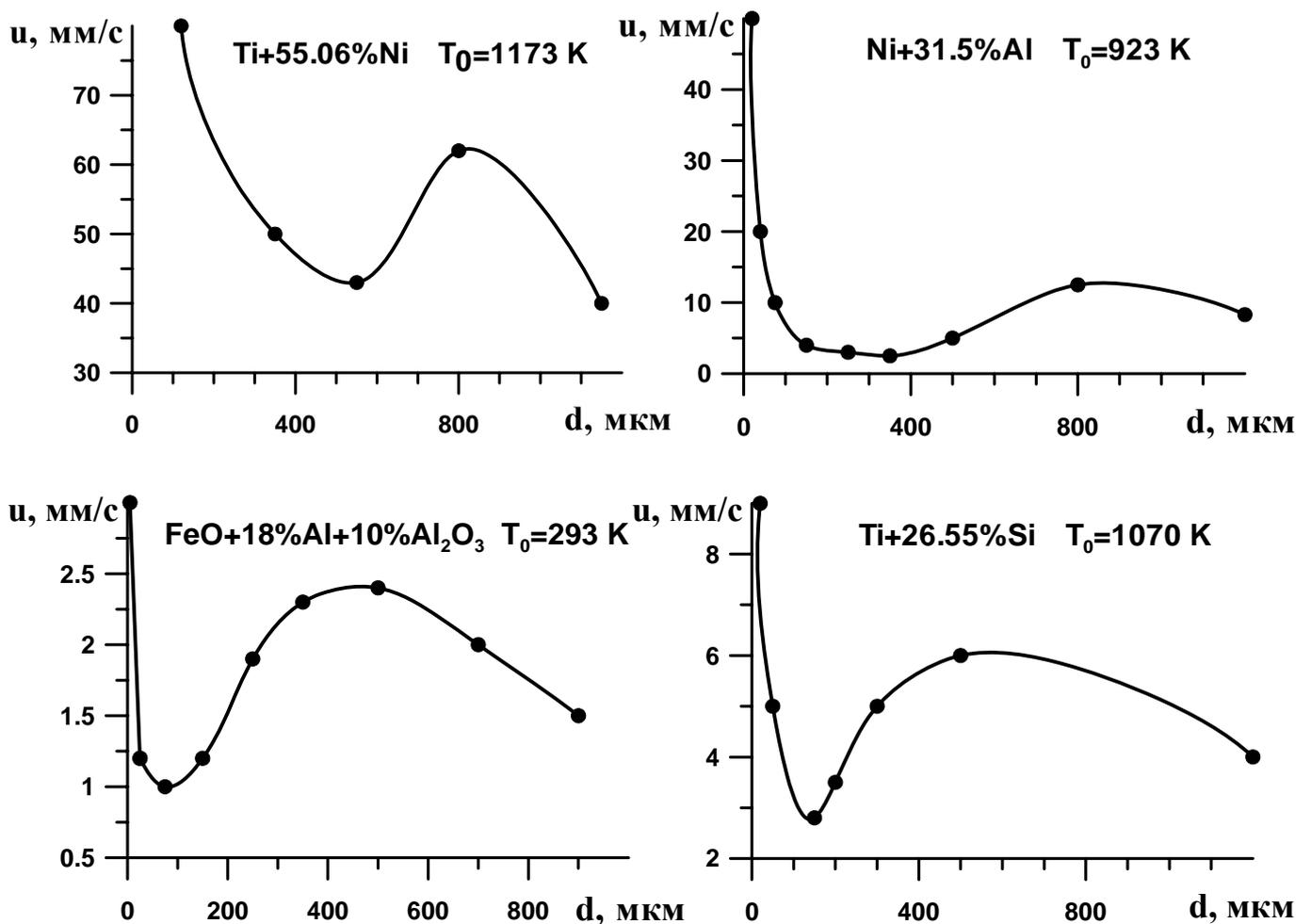


Рисунок 12–Зависимость скорости горения от размера частиц исходных компонентов $\rho_{отн} \sim 0.4$

В системе Ni–Al процесс теплового взрыва при использовании исходных компонентов разной дисперсности также протекает в различных режимах.

Показано, что динамика процесса теплового взрыва в системе Ni–Al существенно зависит от дисперсности исходных компонентов.

Наличие различных режимов протекания гетерогенной реакции также отражается в динамических характеристиках теплового взрыва системы Ni–Al (рисунок 13). Установлено, что при использовании мелкодисперсных частиц компонентов ($d_{(Ni,Al)}=20\text{мкм}$) увеличение исходной плотности порошковой смеси ведет к интенсификации процесса (увеличивается скорость и величина взрывного разогрева), что является типичным для протекания реакции в режиме молекулярной диффузии.

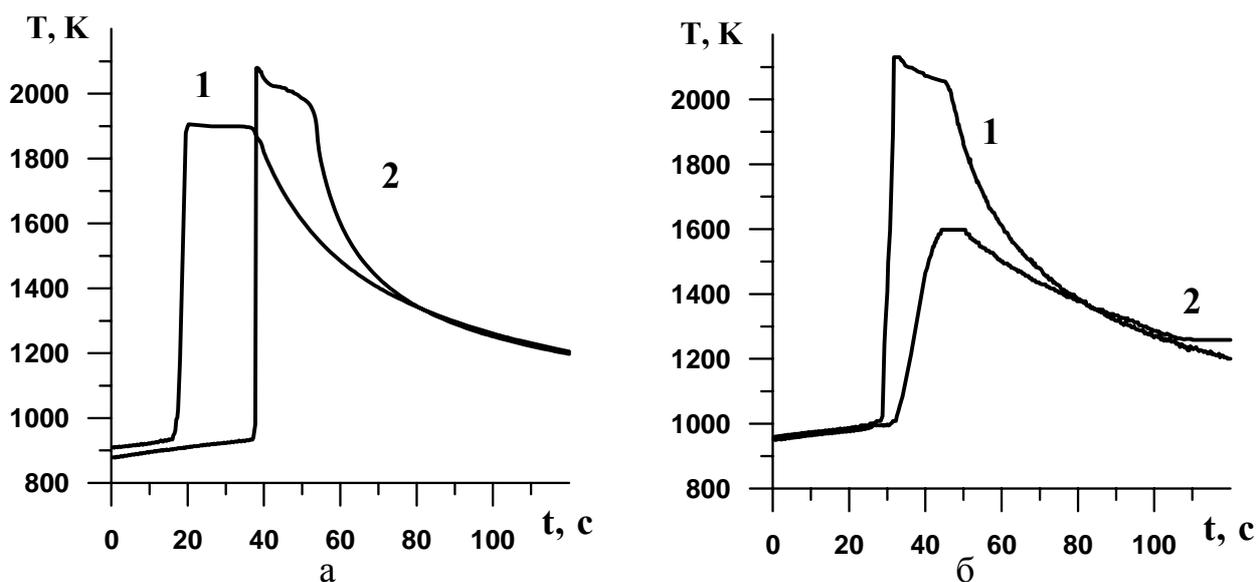


Рисунок 13–Термограммы теплового взрыва состава Ni+31.5%Al;

1– $\rho_{отн} \sim 0.4$, 2– $\rho_{отн} \sim 0.9$

а– $d_{(Ni, Al)} < 50 \text{ мкм}$, б– $800 \text{ мкм} < d_{(Ni, Al)} < 1600 \text{ мкм}$

Качественно иные характеристики наблюдаются в смеси крупнодисперсных компонентов ($d_{(Ni,Al)}=1.2\text{мм}$). Здесь уплотнение смеси пассивирует реакционный процесс (уменьшается скорость и величина взрывного разогрева).

Указанные отличия в характеристиках реакции мелкодисперсных и крупнодисперсных смесей объясняются тем, что в случае использования крупнодисперсных компонентов тепловой взрыв, так же как и при распространении волнового горения, контролируется процессом массопереноса в режиме турбулентной диффузии, когда движущая сила процесса – конвекция Марангони – определяется площадью свободной поверхности расплав – газ. В этом случае уменьшение скорости гетерогенной реакции с увеличением относительной плотности объясняется подавлением конвекции Марангони в связи с уменьшением свободной поверхности порового пространства системы.

В пятой главе представлены варианты применения высокопористых металлооксидных и интерметаллидных СВС–материалов, полученных на основе методических разработок, учитывающих капиллярные эффекты в волне горения.

На основе регулирования эффектов реакционной коалесценции и капиллярной сегрегации расплавов в волне горения разработана СВС–технология получения термостойких пористых материалов и изделий для применений в качестве излучающего элемента беспламенной газовой горелки и блочного катализатора конверсии природного газа в синтез-газ. Отличительной особенностью новых материалов является высокая газопроницаемость, которая обеспечивается за счет формирования продукта в виде пористого скелета из спаянных капель округлой формы. В металлооксидных системах капли представляют собой композит из мелких частиц каталитически активного металла (Fe, Co, Ni), распределенного в оксидной матрице. Это достигается организацией специального температурного режима СВС в результате подбора плотности и состава исходной смеси, а также введением газифицирующихся и реологически активных добавок.

Как показали испытания пилотного варианта беспламенной газовой горелки мощностью до 2 МВт, применение излучающего элемента СВС (труба диаметром 240 мм, длина 1300 мм) в котлоагрегате (КВ-Г-2.5-95) позволяет сократить расход топлива на 10÷15 % в сравнении с работой обычной факельной горелки аналогичной мощности. Эффект обусловлен повышенной лучистой энергоотдачей беспламенной горелки.

Новые блочные катализаторы СВС апробированы в составе лабораторного генератора синтез – газа, работающего по схеме парциального окисления природного газа. В ходе испытаний показано, что металлооксидные (система Ni–Al₂O₃–MgO) каталитические блоки СВС обеспечивают устойчивую генерацию синтез-газа (CO, H₂ в соотношении 1:2) без внешнего подвода энергии с производительностью до 6 Н·м³/час с полнотой конверсии природного газа более 90%. Применение каталитического блока СВС обеспечивает существенный энерго–ресурсосберегающий эффект в сравнении с традиционными каталитическими реакторами, работающими по схеме паровой углекислотной конверсии.

Основные выводы

1. Разработана новая методика высокоскоростной закалки процесса высокотемпературного взаимодействия разнородных металлов в условиях, имитирующих температурные и динамические характеристики реальной волны СВС на основе использования воздействия импульса (~1 мс) лазерного излучения мощностью 400 Вт. На примере модельных биметаллических систем (Ni–Al, Fe–Ni, и др.) показано, что процесс взаимодействия сопровождается развитием конвекции Марангони в расплавах. Это подтверждается наличием турбулентных потоков со скоростью до 1 м/с в зоне контакта расплавленных компонентов.

2. Установлено, что динамика горения модельных проволочных систем (Ni–Al, Ti–Ni) контролируется процессом перемешивания разнородных расплавов за счет конвекции Марангони с реализацией эффективного коэффициента массопереноса ($10^{-5} \div 10^{-4}$ м²/с), который на 4÷5 порядков превышает коэффициент молекулярной диффузии в расплавах. Наличие конвекции подтверждается формированием структуры закаленного продукта в виде системы упорядоченных многогранников размером 50÷100 мкм, отражающих структуру конвективных циркуляционных ячеек в расплавах. Высокая интенсивность наблюдаемого процесса

обеспечивается турбулентным режимом конвекции Марангони, возникающим при $Re > 1500$.

3. На примере слоевых модельных систем (Ni–Al, Ti–B) установлено, что самоподдерживающийся процесс неизотермической реакционной пропитки пористых слоев Ni, B расплавами Al, Ti характеризуется наличием фронта фильтрации в виде спиновоего очага. В начале происходит проникновение расплава в локальном месте, затем распространение фильтрации вдоль слоя. «Спиновый» эффект фильтрации объясняется наличием температурной активации процесса пропитки и наиболее благоприятными условиями прогрева пористой среды вдоль слоя перед очагом.

4. На примере СВС в порошковых системах Ni–Al, Ti–B–Cu установлено наличие термокапиллярного перераспределения расплавов на масштабе волны горения. Это подтверждается возникновением периодической неоднородности химического состава и пористости продукта после прохождения горения. Эффект реализуется при достаточно малой скорости горения, когда время перераспределения расплава не превышает характерное время гетерогенной реакции в волне горения.

5. Показано, что спиновый режим горения порошковых систем может быть обусловлен эффектом капиллярного перераспределения легкоплавкого компонента на масштабе волны горения, обеспечивающим дополнительный тепло–массоперенос. Здесь геометрия спиновых очагов, по сути, отражает форму фронта фильтрации расплава в неизотермических условиях. Подтверждением гидродинамической природы спинового горения является исчезновение спиновых очагов в волне горения при затруднении фильтрации за счет уплотнения исходной порошковой смеси.

6. На примере порошковой системы FeO–Al–Al₂O₃ показан капиллярный механизм процесса фазоразделения продуктов металлотермических реакций, вызванный эффектом капиллярного дрейфа металлических капель внутри оксидного расплава. Эффект обусловлен действием конвекции Марангони на межфазной границе «металлическая капля – оксидный расплав» и обеспечивает коалесценцию капель в результате их хаотического движения со скоростью $10^{-2} \div 10^{-1}$ м/с.

7. Получены дополнительные сведения о механизме реакционной коалесценции частиц плавящихся компонентов в волне горения при формировании пористых продуктов СВС. Установлено, что в условиях действия газовыделений происходит увеличение полноты коалесценции за счет нарушений сплошности смеси в предпламенной зоне волны горения. Усиление коалесценции является результатом полного плавления системы в локальных участках волны из-за выделения избытка энтальпии и повышения температуры (на $200 \div 300$ К) в местах микроразрывов смеси. При специальном введении газифицирующих добавок продукты СВС (систем Ni–Al, FeO–Al–Al₂O₃ и др.) формируются в виде пористого скелета из спаянных капель округлой формы размером $0.3 \div 3.0$ мм.

8. Установлено, что немонотонный S – образный характер зависимости скорости горения от размеров частиц исходных компонентов объясняется сменой режимов массопереноса в ведущей зоне реакционной волны: от режима молекулярной диффузии к режиму турбулентной диффузии. В этом случае

критический размер частиц соответствует минимальному размеру реакционной ячейки волны, при котором возможно развитие конвекции Марангони в турбулентном режиме.

Высокая скорость протекания теплового взрыва системы Ni+31.5%Al в высокопористой смеси крупнодисперсных компонентов контролируется турбулентной диффузией.

9. Применение высокопористых металлооксидных и интерметаллидных СВС-материалов, полученных на основе методических разработок, учитывающих капиллярные эффекты в волне горения, в качестве излучающего элемента (труба диаметром 240 мм, длина 1300 мм) в котлоагрегате (КВ-Г-2.5-95) позволяет сократить расход топлива на 10÷15 % в сравнении с работой обычной факельной горелки аналогичной мощности.

Металлооксидные (система Ni–Al₂O₃–MgO) каталитические блоки СВС в составе лабораторного генератора синтез–газа, работающего по схеме парциального окисления природного газа, обеспечивают существенный энерго–ресурсосберегающий эффект в сравнении с традиционными каталитическими реакторами, работающими по схеме паровой углекислотной конверсии.

Основные публикации по теме диссертации

1. Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Зиатдинов М.Х., Китлер В.Д. О межфазной конвекции при контактном взаимодействии металлов в неизотермических условиях // Физика горения и взрыва. – 2000. Т. 36, № 4. – С. 52–59.

2. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Китлер В.Д., Буркин В.В., Седой В.С. Электроимпульсная активация СВС-процесса в порошковых смесях // Физика горения и взрыва. – 2000. Т. 36, № 4. – С. 133–136.

3. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Юсупов Р.А., Китлер В.Д. Закономерности технологического горения порошковых систем на минеральной основе при получении пористых композиционных материалов // Физика горения и взрыва. – 2002. – Т. 38, № 5. – С. 85–89.

4. Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Саламатов В.Г., Юсупов Р.А., Максимов Ю.М., Капиллярные гидродинамические явления в процессе безгазового горения // Физика горения и взрыва. – 2007. – Т. 43. – № 6. – С. 1–7.

5. Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Саламатов В.Г., Юсупов Р.А. Особенности структурной динамики высокотемпературных металлотермических процессов на примере системы FeO–Al–Al₂O₃ // Физика горения и взрыва. – 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 81–84.

6. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Лепакова О.К., Китлер В.Д. Исследование СВС–процессов с использованием лазерной закалки // Инженерно-физический журнал. – 1993.–Т. 65, № 5. – С. 598–601.

7. Kirdyashkin A.I., Maximov Yu.M., Lepakova O.K., Kitler V.D. I. SHS processes investigations with using of laser hardening // First International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis: – Alma-Ata. Abstract Book, 1991.– P. 99.

8. Raskolenko L.G., Maksimov Yu.M., Lepakova O.K., Kitler V.D. The Role of Melts During Phase and Structure Formation in Combustion Wave // 1993 PAC RIM

Meeting Program and Abstract: – Honolulu, Hawaii. The American Ceramic Society, 1993. – P. 150.

9. Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Kitler V.D. The investigations of contact interaction of metals under nonisothermic conditions // Book of Abstract. 4 Int. Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, October 6–9, 1997: – Toledo, Spain. – P. 20.

10. Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Burkin V.V., Sinyaev S.V., Kitler V.D. The influence of magnetic field on the SHS product structure // Book of Abstract, 4 Int. Symposium in Self-Propagating High-Temperature Synthesis, October 6–9, 1997: – Toledo, Spain. – P. 148.

11. Kirdyashkin A.I., Maksimov Yu.M., Kitler V.D. Investigation of Contact Interaction of Metals under Nonisothermic Conditions // Int. J. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – V. 7, № 2. – P. 147.

12. Kirdyashkin A.I., Yusupov R.A., Maksimov Yu.M., Kitler V.D.. Structural Processes of Functional Porous Materials in Combustion of Metallothermic Systems // Book of Abstracts. VI Int. Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis: – Haifa, Israel. – 2002. – P. 77.

13. Китлер В.Д. Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М Особенности горения крупногетерогенной порошковой смеси разнородных металлов на примере системы Ni-Al// Сборник докладов пятой всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», 3 – 5 октября 2006, Томск.

14. Юсупов Р.А., Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Саламатов В.Г. Фазовые и структурные превращения металлотермических систем на примере горения порошковой смеси FeO-Al-Al₂O₃ // Сборник докладов пятой всероссийской конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики», 3 – 5 октября 2006, Томск.

15. Кирдяшкин А.И., Юсупов Р.А., В.Д. Китлер, Саламатов В.Г Особенности структурных превращений металлотермических систем в процессе горения //Материалы IV Международного симпозиума «Горение и плазмохимия»: – Алматы Казахстан, 12–14 сентября 2007. – Изд – во Каз. нац. Ун-та им. аль-Фараби, 2007. – С. 188 – 190.

16. Maksimov Yu.M, Kirdyashkin A.I., Kitler V.D., Salamatov V.G. Peculiarities of convective mass transfer of melts in gasless combustion // Book of Abstracts of the 6th International Seminar on Flame Structure: – Brussels Belgium, September 14–17 2008. Vrije universities Brussel, 2008. – P. 53.