

ЛИТЕРАТУРА

1. Скороход В. В. Реологические основы теории спекания.— Киев: Наук. думка, 1972.
2. Ковальченко М. С. Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением.— Киев: Наук. думка, 1980.
3. Буцацкий Л. М., Столин А. М., Худяев С. И. Уплотнение порошкового материала при неоднородном распределении плотности для различных режимов горячего прессования/АН СССР. ОИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1986.
4. Седов Л. И. Механика сплошной среды.— М.: Наука, 1983.— Т. 1.
5. Андриевский Р. А. Введение в порошковую металлургию.— Фрунзе: Илим, 1988.
6. Денисенко Э. Т., Май В. К. Порошковая металлургия, 1968, 11, 25.
7. Горохов В. М., Дорошкевич Е. А., Звонарев В. И. и др. Порошковая металлургия, 1987, 2, 34.
8. Хензель А., Шпиттель Т. Расчет энергосиловых параметров в процессах обработки металлов давлением.— М.: Металлургия, 1982.
9. Хаппель Дж., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса.— М.: Мир, 1976.
10. Смитлз К. Дж. Металлы: Справочник.— М.: Металлургия, 1980.
11. Дергунова В. С., Левинский Ю. В., Шуршаков А. П. и др. Взаимодействие углерода с тугоплавкими металлами.— М.: Металлургия, 1974.
12. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г./Процессы горения в химической технологии и металлургии.— Черноголовка, 1975.
13. Баренблатт Г. И. Подобие, автомодельность, промежуточная асимптотика.— Л.: Гидрометеиздат, 1982.
14. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.

г. Тюмень

Поступила в редакцию 3/VIII 1988,
после доработки — 24/XI 1988

УДК 621.365.4 : 621.7.011

А. М. Булаев, С. В. Веденеев, Л. М. Буцацкий,
Ю. А. Гальченко

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ ГОРЕНИИ

Материалы на основе дисилицида молибдена широко применяются в качестве защитных покрытий от высокотемпературного окисления и как основа нагревателей, способных длительное время работать при высокой температуре в окислительной среде [1, 2]. Один из наиболее эффективных способов их получения — самораспространяющийся высокотемпературный синтез [3]. К настоящему времени подробно изучены процессы горения, приводящие к синтезу молибдена [4—6], и свойства материалов на его основе с добавками алюминия и его соединений [7]. Однако вопросы формирования конечной структуры целевого продукта, структурных превращений в волне синтеза изучены недостаточно. Актуальность этих исследований возрастает при использовании СВС-технологий прямого получения изделий [8].

Настоящая работа посвящена изучению процесса структурных превращений при горении многокомпонентной системы, первоначально состоящей из порошков молибдена, его триоксида, алюминия и кремния.

Исследование качественных особенностей горения сочетали с изучением используемых смесей по методике остановленных фронтов горения (ОФГ) в клинообразных медных обоймах. Анализ образцов вблизи точки затухания реакции позволил проследить динамику превращений исходного порошка в конечные продукты. Исходную шихту готовили из порошков молибдена МПЧ, кремния Кр-0, триоксида молибдена ЧДА, алюминия АСД-1 и ПА-1. В зависимости от задач порошки Мо и Si исполь-

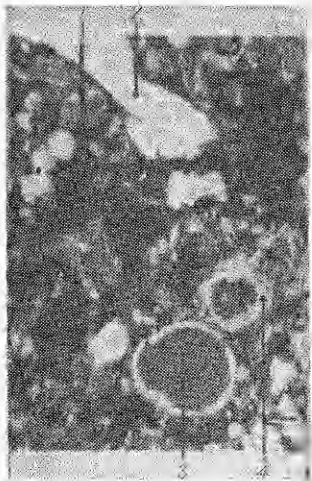


Рис. 1. Участок образца на стадии прогрева ($\times 1800$).
1 — частица Si; 2 — частица Mo; 3 — Al с растворенными в нем Mo и Si; 4 — соединения на основе Mo и Si.

зовались либо полидисперсные крупностью не более 40 мкм, либо фракции 63—100 мкм. Изучение шлифов проводили на рентгеновском микроанализаторе JСХА-733.

По данным проведенного анализа можно выделить следующие три стадии процесса структурных превращений.

Первая — низкотемпературная начинается в области прогрева исходной шихты. На рис. 1 изображены компоненты шихты на начальной стадии реакции, когда только Al оказался в расплавленном состоянии. На поверхности алюминиевой капли видны мелкодисперсные образования на основе Mo и Si. Эти же компоненты уже растворены внутри капли. Имея самую низкую температуру плавления (660°C), образуя еще более легкоплавкую эвтектику с кремнием (577°C) и немного более тугоплавкие соединения с молибденом (MoAl_{12} — 706°C , MoAl_6 — 720 , MoAl_5 — 900 , MoAl_3 — 1130), алюминий существенно облегчает на начальных стадиях реакции взаимный транспорт реагентов. Диффузия Mo и Si в жидком Al приводит, вероятно, к образованию силицидов молибдена. В пользу этого говорят незначительные следы молибдена в окисной фазе конечного продукта.

Помимо описанной транспортной функции алюминий, вступая в реакцию с трехокисью молибдена, разогревает смесь до высоких температур. Транспортная функция алюминия в исследуемой системе может играть сопутствующую роль по сравнению с его восстановительной функцией, но для других систем она может стать определяющей. Для подтверждения этой гипотезы проведены эксперименты по реализации горения в смеси крупнодисперсных порошков Mo и Si, которые заведомо не горят [5, 6]. Добавка всего 2 % Al в эти порошки позволила наблюдать процесс устойчивого горения. Подобный способ введения дополнительного компонента, который образует промежуточные легкоплавкие соединения с тугоплавкими основными компонентами шихты, может быть рекомендован для снятия кинетических затруднений и в других системах.

Вторая стадия процесса структурных превращений начинается с момента плавления Si. Она характеризуется двумя типами структурных образований, содержащих силициды молибдена.

Во-первых, образование эвтектического типа: зерна MoSi_2 в матрице из кремния с незначительной примесью молибдена, а в некоторых случаях и алюминия. По мере удаления от фронта в сторону продуктов реакций зерна дисилицида молибдена увеличиваются в размерах от одного до десятков микрон. На рис. 2 хорошо видны различные стадии их коалесценции. Очевидно, что данные образования эвтектического типа получаются в результате растворения твердого Mo в жидком Si и дальнейшего выпадения в твердую фазу MoSi_2 из перенасыщенного раствора (см. диаграмму состояния молибден — кремний [9]).

Во-вторых, в областях, близких к исходной шихте, наряду с образованиями эвтектического типа присутствуют частицы Mo, окруженные последовательно слоями силицидов Mo_5Si_3 и MoSi_2 (рис. 3). Последние могут получаться взаимодействием частиц молибдена с кремнием через пленку продукта. Эти многослойные образования наблюдаются только на достаточно крупных частицах Mo. При исследовании образцов, в которых часть крупнодисперсного молибдена заменена мелкодисперсным, обнаружено значительно меньшее число многослойных частиц. Кроме того, во всех исследованных образцах ни разу не отмечено примыкающих

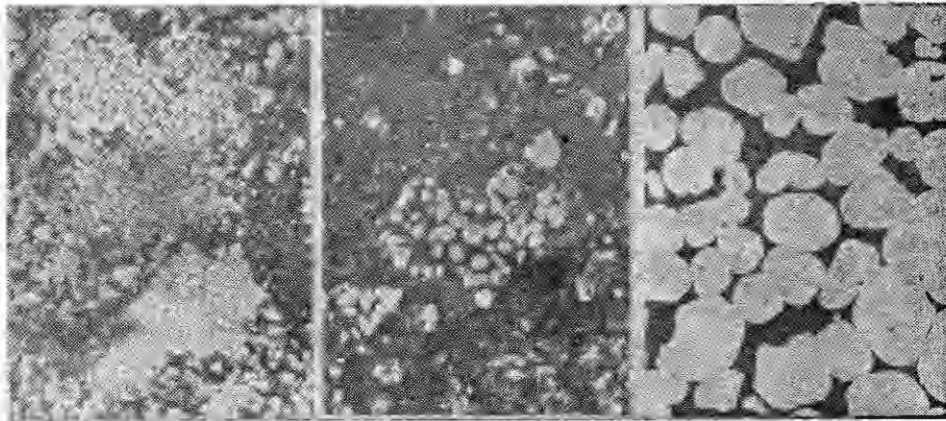
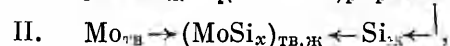
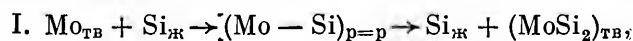


Рис. 2. Различные стадии коалесценции зерен дисилицида молибдена в виде образований эвтектического типа ($\times 1800$).

к подобным частицам крупных капель Si, в отличие от образований эвтектического типа, вблизи которых, как правило, его очень много (см. рис. 2, б). Образования обоих типов существуют примерно на одинаковых расстояниях от исходной шихты.

Сравнение размеров частиц первого и второго типов позволяет сделать вывод о том, что продукт взаимодействия молибдена с кремнием определяется не только размером исходной частицы Mo, но и количеством расположенного возле нее Si, которого может быть достаточно или недостаточно для ее полного растворения. В микрообъемах с избытком Si взаимодействие его с Mo приводит к образованиям первого типа, с недостатком — второго.

Таким образом, можно предположить два параллельных механизма взаимодействия в системе Mo + Si в зависимости от соотношения компонентов в микрообъемах реагирующей шихты:



Более быстро, очевидно, протекает процесс I, поскольку транспорт реагентов осуществляется через жидкую фазу. По мере его протекания высвобождающийся Si перераспределяется в области, реагирующие по механизму II. Реакция по пути II интенсифицируется при температурах плавления MoSi₂, поскольку диффузия сквозь него кремния резко ускоряется.

Следует отметить, что получение MoSi₂ по двум параллельным механизмам взаимодействия обнаружено только при наличии крупных (60 мкм) частиц Mo. В образцах с использованием промышленного мелкодисперсного порошка не зафиксировано многослойных образований, возможно, из-за выкрашивания мелких частиц при шлифовке и полировке образцов. Таким образом, вопрос о роли второго механизма в общем процессе в настоящее время остается открытым. Ясно только, что в начальный период химического взаимодействия



Рис. 3. Образования с послойным реагированием молибдена с кремнием ($\times 1800$).

1 — нижший силицид; 2 — Si со следами Mo и Al; 3 — дисилицид молибдена; 4 — частица Mo.

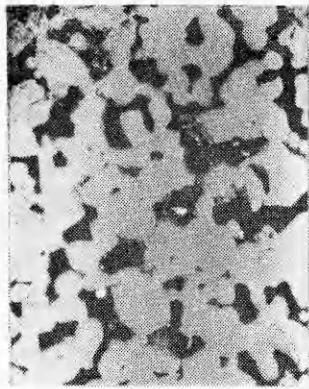


Рис. 4. Микроструктура конечного продукта ($\times 200$). Серые области — зерна дисилицида молибдена; белые вкрапления — зерна низшего силицида; черные — окисная фаза и поры.

в микрообъеме с недостатком кремния реагирование осуществляется через пленку продукта независимо от дисперсности Mo. В дальнейшем дореагирование этого объема может происходить по механизму I, если скорость транспорта Si достаточна, чтобы полностью растворить оставшийся молибден без образования экраннующей пленки MoSi_2 . Наличие в конечном продукте некоторого количества низшего силицида Mo_5Si_3 свидетельствует о том, что меха-

низм II реализуется и при использовании мелкодисперсных промышленных порошков и что он не всегда полностью завершается.

На третьей, заключительной, стадии происходит формирование конечной структуры продукта (рис. 4). На этой стадии, приходящейся на зону догорания, зерна MoSi_2 срastaются между собой в большие (от сотен микрон до нескольких миллиметров) скопления, образующие связанный каркас. Между скоплениями находятся окисная фаза и поры. Окисная фаза состоит из окиси алюминия с большой (до 10 %) примесью Si. Силицидная фаза практически вся состоит из MoSi_2 с вкраплением кристаллов более низшего силицида Mo_5Si_3 (более светлые области на рис. 4). При недостатке кремния в шихте содержание низшего силицида увеличивается. Размер зерен $\sim 30\text{--}50$ мкм, все они неправильной округлой формы, часто встречаются кольцевые структуры внутри зерен.

На основе проведенного анализа образцов по методике ОФГ можно предложить следующую схему получения силицидной фазы конечного продукта (рис. 5).

Помимо восстановления MoO_3 на начальных стадиях процесса в зоне прогрева расплавленный Al растворяет в себе и адсорбирует на поверхность капель частицы Mo и Si, образуя с ними легкоплавкие эвтектики или промежуточные соединения. Тем самым на начальной стадии взаимодействия облегчается взаимный транспорт молибдена и кремния. После плавления Si образование дисилицида молибдена может протекать двумя параллельными путями: растворением твердого Mo в жидком Si и реагированием Si с Mo через слой продукта. Первый путь реализуется в микрообъемах с избытком кремния, второй — с его недостатком. В последнем случае особо важную роль играет дисперсность частиц Mo.

Полученные по первому механизму зерна дисилицида молибдена размером ~ 1 мкм в дальнейшем коалесцируют, увеличиваясь до нескольких десятков микрон, выросшие зерна формируют сплошные области, связанные в непрерывный каркас перемычками. Между этими областями располагаются окисная фаза и поры. Размеры зерен окисной фазы состав-

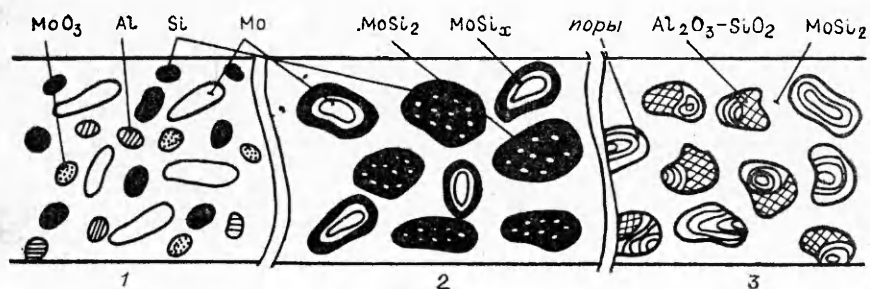


Рис. 5. Пространственная схема образования силицидной фазы конечного продукта.

1 — исходная шихта; 2 — зона превращений; 3 — конечный продукт.

ляют 30—50 мкм, размеры областей сросшихся зерен — от сотен микрон до нескольких миллиметров. Избыток кремния растворен как в окисной, так и в силицидной фазе.

Предложенный механизм структурных превращений может служить предпосылкой для создания математической модели процесса, учитывающей основные стадии его протекания и позволяющей связать характеристики горения с протекающими в системе физико-химическими процессами. Выявлена двоякая роль Al — восстановителя молибдена из его окисла и интенсификатора горения за счет облегчения взаимного транспорта реагентов на ранних стадиях реакции. Вторая его функция подтверждена реализацией горения в смеси крупнодисперсных порошков Mo и Si, горение которых в отсутствие Al не реализуется. Тем самым подтверждено, что введение в шихту компонента, образующего легкоплавкие (по сравнению с основными компонентами) промежуточные соединения, можно рекомендовать и для других систем как способ снятия кинетических затруднений.

В заключение авторы выражают свою признательность А. М. Столину за полезные обсуждения в процессе выполнения работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Высокотемпературная защита материалов*/Под ред. М. М. Шульца.— Л.: Наука, 1981.
2. Кислый П. С., Бадян А. Х., Киндышева В. С. и др. *Высокотемпературные неметаллические нагреватели*.— Киев: Наук. думка, 1981.
3. Мержанов А. Г. // *Физическая химия. Современные проблемы*/Под ред. Я. М. Колотыркина.— М.: Химия, 1983.
4. Новиков Н. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. // *Процессы горения в химической технологии и металлургии*.— Черноголовка, 1976.
5. Саркисян А. Р., Долуханян С. К., Боровинская И. П. и др. *ФГВ*, 1978, 14, 3, 49.
6. Саркисян А. Р. *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез силицидов переходных металлов*: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.— Киев, 1980.
7. Кодаш В. Ю. // *Получение, исследование свойств и применение сверхтвердых материалов*.— Киев: ИСМ АН УССР, 1984.
8. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Юхвид В. И. и др. // *Научные основы материаловедения*.— М.: Наука, 1981.
9. Самсонов Г. В., Дворина Л. А., Рудь Б. М.— М.: Металлургия, 1979.

п. Черноголовка

Поступила в редакцию 16/XI 1988

УДК 536.46

В. А. Архипов, П. В. Белоусов, В. Н. Вилюнов

АНАЛИЗ СТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕАКТОРА ИДЕАЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

В теоретических исследованиях нестационарного горения конденсированных (к-веществ) химические реакции и соответственно тепловыделение рассматриваются, как правило, локализованными в узкой зоне (модель тонкого пламени [1—3]). Ширина этой зоны не является характерным размером задачи, так как она много меньше размера камеры сгорания. Данный подход оправдывает себя во многих практических задачах, однако при этом может быть потеряно качество описания низкотемпературных режимов работы реактора, например связанных с тлением к-вещества, или режимов, которые реализуются при зажигании и гашении, смене стационарных режимов работы реактора и в других нестационарных процессах.

В настоящей работе рассматривается энергетический реактор идеального перемешивания. При этом считается, что химические реакции и со-