

в окрестности минимальных значений толщины кольцевого канала. Наименьшее влияние несимметрии проявляется в газогенераторах с провисанием шашки. Тангенциальные скорости продуктов сгорания незначительны и составляют 0—4 м/с для варианта с перекосом шашки и 0—2,5 м/с для варианта с прогибом шашки.

Несимметрия вложения топливной шашки увеличивает уровень давления продуктов сгорания в кольцевом канале. Наибольший рост давления соответствует вложению шашки в газогенератор с эксцентриситетом, наименьший — вложению шашки с провисанием. Перепады давлений в наиболее нагруженном сечении кольцевого канала составляют 0,1—0,25 МПа (до 5 % от общего уровня). Максимальные значения давления приходится на области с минимальными толщинами кольцевого канала.

В заключение отметим, что перечисленные закономерности будут еще более выражены, если в первоначальном симметричном варианте толщина кольцевого канала будет меньше принятой в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Математическая теория горения и взрыва/Я. Б. Зельдович, Г. К. Баренблат, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе.— М.: Наука, 1980.
2. Ерохин Б. Т., Липанов А. М. Нестационарные и квазистационарные режимы работы РДТТ.— М.: Машиностроение, 1977.
3. Ковеня В. М., Яненко Н. Н. Метод расщепления в задачах газовой динамики.— Новосибирск: Наука, 1981.
4. Рождественский Б. Л., Яненко Н. Н. Системы квазилинейных уравнений.— М.: Наука, 1978.
5. Соркин Р. Е. Газотермодинамика РДТТ.— М.: Наука, 1967.
6. Кутателадзе С. С., Боршанский В. М. Справочник по теплопередаче.— М.; Л.: Госэнергоиздат, 1959.
7. Аверсон А. Э., Барзыкин В. В., Мержанов А. Г. К тепловой теории зажигания конденсированных веществ // Докл. АН СССР.— 1968.— 178, № 1.— С. 131.
8. Вилюнов В. Н. К математической теории стационарной скорости горения конденсированного вещества // Там же.— 1981.— 136, № 2.— С. 381.
9. Белоцерковский О. М., Давыдов Ю. М. Метод крупных частиц в газовой динамике. Вычислительный эксперимент.— М.: Наука, 1982.
10. Липанов А. М., Алиев А. В. // Численное моделирование в аэрогидродинамике.— М.: Наука, 1986.— С. 132.
11. Бахвалов Н. С., Жуков Н. П., Кобельков Г. В. Численные методы.— М.: Наука, 1987.

г. Ижевск

*Поступила в редакцию 1/VII 1991,
после доработки — 24/XII 1991*

УДК 536.46 : 541.126 : 536.2.01

И. Э. Молодецкая, В. П. Писарский, О. О. Уланова

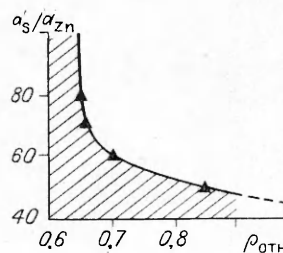
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИСХОДНОЙ СМЕСИ Zn — S НА СТРУКТУРУ СИНТЕЗИРУЕМОГО В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ ZnS

Экспериментально определены значения плотности прессования и дисперсности легкоплавкого компонента в смеси Zn — S, для которой реализуются условия СВС. Установлена возможность управления размером анизотропной структурной зоны столбчатых кристаллов посредством изменения дисперсности серы.

Один из методов получения сульфида цинка ZnS — синтез материала в волне горения [1]. Использование ZnS в качестве основы для люминофоров требует изучения влияния параметров шихты на характер распространения волны синтеза и свойства конечного продукта. В данной работе рассматривается влияние дисперсности легкоплавкого компонента (серы) и плотности шихты.

Исходная шихта Zn — S — это механическая смесь порошков, подготовленная по схеме из работы [2]. Все составы были стехиометрические.

Рис. 1. Область параметров, в которой реализуется синтез образцов ZnS (диаметр образца $d = 3$ см).



Фракции серы просеивали через сита с шагом 100 мкм. При изготовлении образцов дисперсность серы варьировалась в пределах $d_s/d_{zn} = 1/80$; плотность прессования смеси $0,5 < \rho < 0,85$. Образцы составлялись из шашек, которые прессовались в виде цилиндров диаметром 3 и высотой ~ 5 см.

Волны горения инициировали джоулевым источником тепла в верхней части образца. Верхняя шашка содержала частицы серы минимального размера ($d_s/d_{zn} = 1/10$), что обеспечивало нормальное распространение волны горения по смеси и образование высококачественного материала. Таким образом, верхняя шашка, состав и плотность которой на протяжении всех опытов оставались неизменными, выполняла роль источника тепла и эталонного конечного продукта. Вторая и следующие шашки имели одинаковую плотность прессования, но содержали серу различной дисперсности. Поскольку длина образца не ограничивалась, в одном и том же опыте можно было исследовать распространение волны горения при одних и тех же внешних условиях синтеза (давлении инертного газа, условиях внешнего теплоотвода и т. д.) по шихте, составленной из шашек с последовательным увеличением d_s/d_{zn} с шагом 100 мкм.

После прохождения волны горения определялось место прекращения ее распространения. Соответствующее этой шашке значение d_s/d_{zn} для данного ρ рассматривалось как критическое. Затем для смеси с критическим значением d_s/d_{zn} определяли такое значение ρ' , при котором для всех $\rho \leq \rho'$ реализуется режим распространения волны.

Синтезированные образцы подвергали анализу на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с фокусировкой по Брэггу — Брентаю в медном излучении на длине волны $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ (K_α) с использованием графитового монохроматора. В связи с тем, что образцы текстурированы, съемка проводилась с вращением при использовании гониометрической приставки ГП-13. Для установления природы фаз, присутствующих в системе, из общего ряда полученных значений d_{HKL} выделялись ряды, свойственные каждой из фаз. Анализ макроструктуры проводился по фотографиям поперечных срезов образцов; фиксировалась люминесцирующая под действием рентгеновского излучения поверхность шлифа.

Экспериментально показано, что характер распространения волны горения от смеси зависит от ρ и d_s/d_{zn} . Представленная на рис. 1 кривая ограничивает область параметров (заштрихованная часть), при которых выполняются условия распространения волны горения по смеси. В случае закритических значений этих параметров синтезированные образцы всегда содержали три характерные структурные зоны (рис. 2), что обусловлено структурообразованием из расплава. Проиндифицированные интерференционные максимумы на дифрактограммах показали, что конечный сульфид цинка имеет полноту реагирования не ниже 98 % и содержит две модификации ZnS — сфалерит s и вюрцит w . Условия для синтеза таких образцов достигаются при закритических значениях ρ и d_s/d_{zn} , когда расплав серы смачивает поверхность основной массы частиц порошка цинка.

При больших значениях ρ спрессованная шихта представляет собой цинковый каркас с вкрапленными в него частицами серы ($d_s/d_{zn} \geq 20$). В этом случае резко уменьшается поверхность контакта цинковых частиц с расплавом серы, что, во-первых, приводит к снижению тепловыделения в зоне реакции, а во-вторых, увеличивает теплоотвод из этой зоны по цинковому каркасу. Поскольку количество выделенного при химическом реагировании тепла определяется массовой концентрацией цинка, а число частиц в единице объема определяет скорость распространения тепла от частицы к частице, то при неизменной массовой концентрации Zn

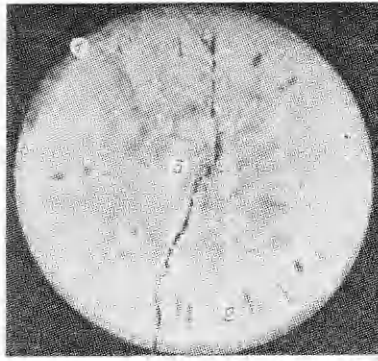


Рис. 2. Характерное поперечное сечение образца ($d = 3$ см) после прохождения волны синтеза ($d_s/d_{zn} > 20$; $\rho \approx 0,6$). 1 — «стеклянная зона»; 2 — зона столбчатых кристаллов; 3 — зона равновесных кристаллов.

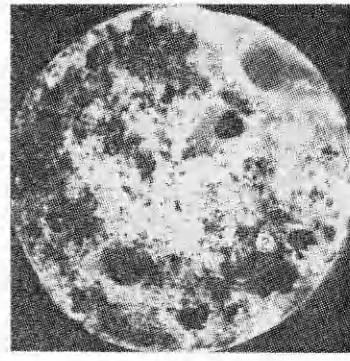


Рис. 3. Поперечное сечение образца ($d = 3$ см) в области $d_s/d_{zn} \approx 50$ и $\rho \approx 0,85$ после прохождения тепловой волны. 1 — S; 2 — Zn; 3 — ZnS.

увеличение размера частиц S приводит к уменьшению реакционной поверхности и, следовательно, замедлению скорости распространения волны горения. В качестве примера приводим на рис. 3 фотографию поперечного среза образца, в области которого произошло потухание волны горения.

Экспериментально установлено, что увеличение среднего размера порошка серы ($d_s/d_{zn} \geq 20$) приводит также к изменению макроструктуры образцов: сокращению зоны столбчатых кристаллов (рис. 4). Чтобы интерпретировать полученную зависимость ширины зоны столбчатых кристаллов от дисперсности легкоплавкого компонента, рассмотрим вопрос формирования такой структуры. Она образуется при распаде плоского фронта кристаллизации на параллельные друг другу параболоиды или дендриты при возникновении его неустойчивости. Неустойчивость связана с искривлением плоского фронта кристаллизации, которое может происходить из-за наличия в затвердевающем расплаве недореагировавших частиц (неоднородностей). Недореагирование на уровне 1% — специфическая особенность материалов, получаемых в волне горения через стадию расплава [3].

Оценим влияние непрореагировавших частиц на устойчивость плоского фронта кристаллизации, которая определяет конечную структуру образца. Для этого примем следующее допущение:

1) в соответствии с приведенными выше данными, относящимися к конечному продукту, положим, что количество недореагировавших частиц Zn составляет 1%;

2) диаметр частиц d_0 , вызвавших изменение фронта кристаллизации, намного меньше диаметра образца d ($d_0/d < 10^{-3}$), что позволяет рассматривать невозмущенный фронт плоским;

3) следуя [4], моделируем искривление плоского фронта при наличии примесных частиц синусоидой, амплитуда которой определяется размером частиц, а длина волны $\lambda = n^{-1/2}$, где n — концентрация частиц (рис. 5).

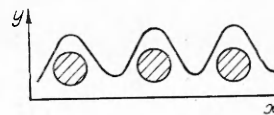
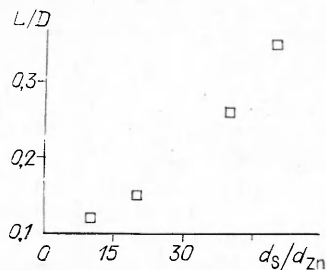
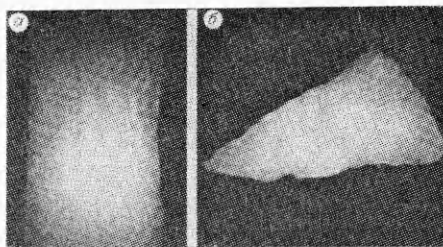


Рис. 5. Модельное представление изменения фронта кристаллизации при наличии недореагировавших частиц; $\delta y = d_0 \sin(2\pi/\lambda)x$.

Рис. 4. Зависимость ширины зоны столбчатых кристаллов (L) от соотношения дисперсности исходных порошкообразных компонентов смеси.

Рис. 6. Фотографии поверхности образца ZnS при возбуждении люминесценции рентгеновским источником излучения; $\times 10$.



Поскольку выполняется условие $d_0 \ll \lambda$, возмущение можно считать малым. Фронт кристаллизации будет устойчив по отношению к возмущению, если $\delta v / \delta y < 0$, где δv — вариация скорости роста, которая возникает из-за различия температур плавления на плоской и возмущенной фазовой границе.

Условие устойчивости выполняется для возмущения с длиной волны [4]

$$\lambda < 2\pi \sqrt{T_{пл} v_0 \alpha / (G \Delta H)}, \quad (1)$$

где $T_{пл}$ — температура плавления; v_0 — удельный объем фазы в расчете на одну частицу; α — коэффициент поверхностного натяжения; G — температурный градиент; ΔH — энтальпия плавления кристалла примесного вещества при $T_{пл}$.

При фиксированном количестве недореагировавших частиц условие устойчивости определяется внешним параметром — градиентом температуры. Для него условие устойчивости фронта выглядит следующим образом:

$$G < \sqrt{\frac{2}{n^2}} 4\pi^2 v_0 \alpha T_{пл} / \Delta H. \quad (2)$$

Подставив соответствующие системе Zn — S данные, получим приближенную оценку условия устойчивости плоского фронта кристаллизации: $G < 10^3$ К/см.

Учитывая, что в реальных экспериментах общее изменение температуры вдоль радиуса образца имеет такой же порядок, можно заключить, что в процессе кристаллизации внутри образца существуют зоны, затвердевание которых осуществляется в устойчивом или неустойчивом режиме. Этот вывод хорошо согласуется с экспериментально показанной возможностью регулировать размеры зоны столбчатых кристаллов путем изменения d_s/d_{zn} при постоянной относительной плотности прессования исходной смеси. В рамках этих представлений сокращение зоны столбчатых кристаллов можно объяснить, если учесть, что при увеличении d_s/d_{zn} уменьшается реакционная поверхность, что приводит к росту концентрации недореагировавших частиц и к снижению средней температуры в зоне активного химического реагирования. В итоге уменьшается температурный градиент вдоль радиуса образца. Эти два процесса приводят, как следует из (2), к расширению области устойчивости фронта и, следовательно, к увеличению зоны равноосных кристаллов за счет зоны столбчатых кристаллов.

Уменьшение зоны с ярко выраженной анизотропией приводит к более равномерному распределению люминесцентного свечения по поверхности образца, в частности, возбуждаемого рентгеновским излучением. На рис. 6 представлены фотографии люминесцирующей поверхности в зоне столбчатых (а) равноосных кристаллов (б).

Таким образом, экспериментально определены интервалы для дисперсности легкоплавкого компонента в смеси Zn — S и относительной плотности прессования последней, в которых реализуется самораспространяющийся высокотемпературный синтез сульфида цинка. Установлено, что увеличение среднего размера частиц порошка серы при высокой относительной плотности прессования шихты приводит к сокращению зоны столбчатых кристаллов ввиду роста активных примесей в расплаве за счет снижения полноты реагирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мержанов А. Г., Шкиро В. М., Боровинская И. П. Способ синтеза тугоплавких неорганических соединений/А. с. № 255221, 1967.— Бюл. 1971, № 10.
2. Козицкий С. В., Писарский В. П., Плищук Д. Д. и др. Химический состав и некоторые свойства сульфида цинка, синтезированного в волне горения // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.— 1990.— 26, № 12.— С. 2472—2476.
3. Молодецкая И. Э., Козицкий С. В., Плищук Д. Д. Особенности структурообразования сульфида цинка в случае синтеза методом СВС // Там же.
4. Современная кристаллография/Под ред. Б. К. Вайнштейна.— М.: Наука, 1980.— Т. 3.

г. Одесса

Поступила в редакцию 6/III 1991,
после доработки — 24/X 1991

УДК 536.46 : 541.128 : 681.3

Б. М. Хусид, Б. Б. Хина, Ву Зуи Куанг, Е. А. Баштовая

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКАЛКИ СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА В ВОЛНЕ СВС ПРИ ПРОТЕКАНИИ ДВУХСТАДИЙНОЙ РЕАКЦИИ

Выполнено численное исследование закалки СВС-образца при высокой интенсивности теплоотвода от внешней поверхности. Рассмотрена двухстадийная реакция, протекающая в режимах слияния, управления и отрыва. Установлено, что в режимах управления и отрыва при закалке фиксируется значительное количество промежуточной фазы. В режиме слияния доля промежуточного продукта в закаленном образце мала. Показана возможность применения метода закалки импактной струей воды для исследования процессов фазо- и структурообразования при СВС.

Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений, интерметаллидов и других веществ во многих системах имеют сложный многостадийный характер, протекают с образованием промежуточных соединений, метастабильных фаз, которые отсутствуют в окончательной структуре продукта. Распространение волны горения при протекании последовательных реакций типа $A_1 \xrightarrow{I} A_2 \xrightarrow{II} A_3$ широко исследовано в литературе [1—11].

В зависимости от соотношения энергий активации и тепловыделения реакций I и II реализуются три режима: управления, слияния и отрыва, которые различаются распределением концентраций промежуточного a_2 и конечного a_3 продукта в волне горения. Однако в экспериментах по СВС эти характеристики непосредственно в волне горения не фиксируются. По профилю температуры режимы управления, слияния и слабого отрыва (когда ширина области промежуточного продукта мала) незначительно отличаются друг от друга [1]. Следовательно, определяемый термометрическим методом температурный профиль волны горения не позволяет однозначно судить о режиме протекания процесса.

Для исследования макрокинетики фазо- и структурообразования в волне СВС используют методы остановки фронта горения (ОФГ) путем охлаждения образца в массивном медном клине, обжатием медными пластинами, сбрасыванием в жидкий аргон и т. п. [12]. В связи с конечной скоростью теплоотвода при ОФГ возникает вопрос об определении возможности фиксации промежуточных продуктов при протекании многостадийных реакций в волне СВС, а также об оценке скорости охлаждения в различных зонах волны горения. Кроме того, данная проблема представляет интерес с точки зрения материаловедения — оценить возможность получения новых метастабильных структур и состояний вещества, обладающих особыми свойствами.

В связи с изложенным в данной работе численно исследованы тепловые процессы при закалке вещества в волне СВС при протекании двух последовательных реакций. Согласно оценкам [13], необходимую для