

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 52, №3, 1999 Химический журнал Армении

УДК 541.64

ВЛИЯНИЕ СДВИГА С ДАВЛЕНИЕМ НА СВС-ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ

А. М. СТОЛИН¹ и Л. С. СТЕЛЬМАХ²

¹Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка, Московской обл., Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Московской обл., Россия

Поступило 10 III 1999

Обсуждается проблема влияния давления со сдвигом на СВС-процессы. На примере нового процесса СВС-измельчения изучены особенности формирования структуры материала в условиях деформации сдвига и приложения давления и закономерности протекания процесса. Установлено, что сдвиговые нагрузки существенным образом влияют на размер зерна, его форму и расположение.

Предложена математическая модель измельчения. Исходя из гипотезы плавления при сдвиге удалось описать ряд экспериментальных явлений: различные режимы измельчения, наличие оптимальных температурно-временных интервалов, немонотонную зависимость массы измельченного материала от давления.

Рис. 6, библиографические ссылки 12.

Н.С.Ениколопов и его сотрудники исследовали ряд химических процессов в условиях деформации сдвига (ДС) и высокого давления (ВД). Ценная экспериментальная информация [1-3] была получена ими на наковальнях Бриджмена, реализующих высокие давления до 50 кбар в сочетании со сдвиговым деформированием (соответствующие скорости деформаций составляли 1-5 с⁻¹). Ранее наковальни Бриджмена использовались для изучения деформирования горных пород[4].

Идеи Н.С.Вниколопова при изучении полимеризации на наковальнях Бриджмена оказались весьма плодотворными и позволили решить ряд фундаментальных проблем, связанных с механизмом влияния ДС+ВД на химические процессы. Эти работы являются весьма актуальными и для технологий самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [5]. В общем поле деятельности в этом направлении наиболее важным представляется создание теоретических основ проблемы влияния давления с деформацией на СВС-процессы. Здесь можно представить разные направления:

1) изучение закономерностей протекания процессов СВС и особенности формирования структуры в условиях ДС+ВД;

2) механохимическое регулирование скорости и температуры горения на СВС-составах;

3) исследования высокоскоростного сдвигового деформирования в СВС-материалах при ударно-волновом воздействии на реагирующую среду;

4) разработка различных технологических приемов и установок, реализующих деформацию со сдвигом в СВС-процессах.

В настоящей работе рассмотрен один из конкретных примеров проведения СВС-процесса в условиях давления со сдвигом, названный СВС-измельчением [6-7]. Обнадеживающие результаты по изучению не только этого процесса, но и его продуктов, показали перспективность развития указанных выше направлений исследований в этой новой области СВС.

Сущность процесса СВС-измельчения

При получении порошков тугоплавких соединений, помимо проблемы синтеза, существует проблема измельчения. Измельчение осуществляется в шаровых мельницах и атриторах. При этом, ввиду высокой твердости материалов, измельчение требует больших усилий, порошок загрязняется металлом.

В работах [6-7] был предложен новый технологический метод получения порошков тугоплавких бескислородных соединений — СВС-измельчение. Идея метода состоит в измельчении посредством сдвигового деформирования горячего продукта СВС. При подобном подходе появляется возможность получения порошков тугоплавких материалов в одну

технологическую стадию, избегая трудностей, связанных со сложностями измельчения холодных продуктов синтеза.

Новый технологический процесс потребовал разработки специального экспериментального оборудования и методики проведения экспериментов. Схема экспериментальной установки представлена на рис.1. Она представляет собой открытый с двух концов цилиндрический реактор, снабженный графитовой футеровкой (1), заключенной в стальной стакан (2) и рубашкой охлаждения (3). С одного конца в реактор вводится ротор (4), форму которого можно варьировать. С другого конца навстречу ротору при помощи поршня на пневмогидравлической подаче (5) подается исследуемая смесь, спрессованная в таблетку или в виде порошка (6). Для помещения ее внутрь реактора предусмотрено загрузочное окно (7). Через отверстие в стенке трубы вводится спираль иницирующего устройства (8). Между ротором и стенкой реактора предусмотрен зазор для выведения продукта наружу.

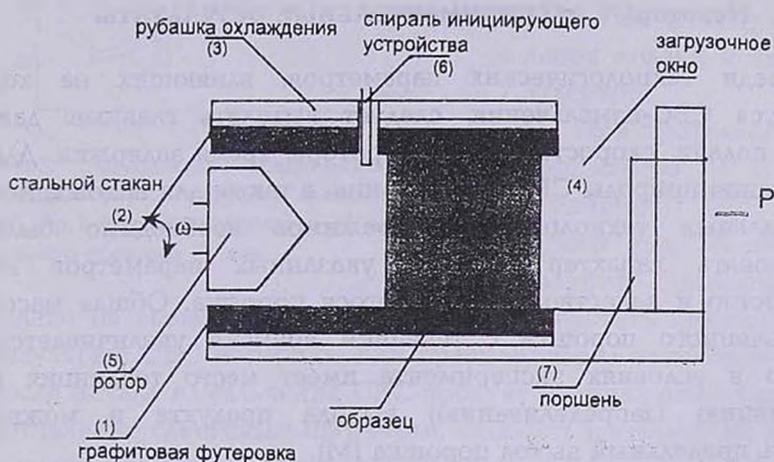


Рис. 1. Схема реактора.

В рамках данной экспериментальной установки СВС-измельчение проводилось при неких значениях параметров (давление подачи, частота оборотов ротора, время задержки, отсчитываемое от момента инициирования реакции до подачи давления на поршень), которые, задаваясь заранее, оставались неизменными в течение всего эксперимента. Диапазон изменения параметров: число оборотов ротора, определяющее

скорость его вращения, 225-1550 *об/мин*; давление подачи образца (давление на поршне) 1-8 *кг/см²*; время задержки измельчения 0-60 с. В ходе эксперимента регистрировалось количество измельченного продукта. Для определения кинетики измельчения определялся выход продукта в каждый момент времени в течение всего эксперимента. Исследовались зависимости количества измельченного продукта синтеза от давления подачи, частоты оборотов ротора, времени задержки.

В качестве исследуемого материала использовалась смесь титана и сажи, из которой вследствие СВС-процесса синтезируется карбид титана TiC. В ряде экспериментов к смеси порошков титана и сажи добавлялось небольшое количество порошков полиэтилена (3-10%) или аммиачной селитры (до 5%) с целью увеличения пористости материала после окончания синтеза. По окончании экспериментов полученный порошок подвергался исследованию на химический и фазовый состав, проводился гранулометрический анализ.

Некоторые экспериментальные результаты

Среди технологических параметров, влияющих на ход процесса СВС-измельчения, следует выделить главные: давление подачи, скорость вращения ротора, время задержки. Для понимания природы СВС-измельчения, а также для нахождения оптимальных технологических режимов необходимо было исследовать характер влияния указанных параметров на количество и качество получающегося порошка. Общая масса измельченного порошка с течением времени увеличивается, однако в условиях эксперимента имеет место тенденция к насыщению (запределиванию) выхода продукта и можно указать предельный выход порошка (M).

На рис.2 представлена зависимость предельного выхода продукта от давления подачи. Представленная зависимость относится к экспериментам с таблетками диаметром 20 (1) и 25 мм (2). Время задержки в данных экспериментах $\tau_3=0$. Как следует из рисунка, зависимость имеет экстремальный характер. При низких давлениях подачи выход продукта мал. С увеличением давления выход растет, однако по достижении некоторой величины (около 6 *атм*) с дальнейшим ростом

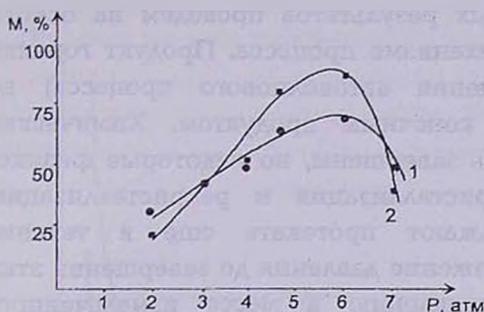


Рис.2. Зависимость предельного выхода продукта (М) от давления подачи Р. Кр.1 — диаметр образцов 25 мм, кр.2 — диаметр образцов 20 мм.

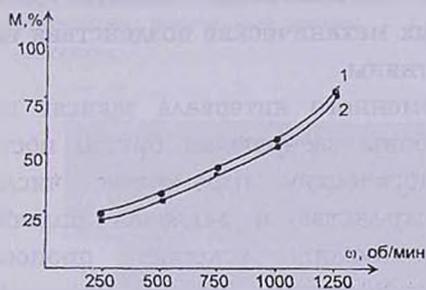


Рис.3. Зависимость предельного выхода продукта (М) от скорости вращения ротора (ω). Кр.1 — диаметр образцов 20 мм, кр.2 — диаметр образцов 25 мм.

давления подачи происходит резкое уменьшение выхода продукта.

Зависимость предельного выхода продукта от частоты вращения ротора представлена на рис.3, из которого видно, что в исследуемом диапазоне скоростей вращения ротора рост выхода продукта соответствует увеличению скорости вращения ротора. Подобная зависимость характерна для всех модификаций исходных смесей и характер ее не зависит от давления подачи и времени задержки.

При проведении экспериментов по СВС-измельчению был обнаружен ряд интересных явлений. Оказалось, что далеко не всегда удается полностью измельчить полученный в результате СВС материал. Как правило, через некоторое время после начала измельчения СВС-продукт начинал оказывать сопротивление сдвиговым нагрузкам, скорость измельчения падала, а через некоторое время измельчить остаток в пределах возможностей установки не представлялось возможным. В то же время, подбирая специальным образом технологические параметры, удавалось измельчить полностью до того, как он успевал приобрести чрезмерную прочность. Соответствующие режимы были названы режимами полного и неполного измельчения. Реализация того или иного режима определяется исходным составом шихты и набором технологических параметров.

Обсуждение полученных результатов проведем на основе общих представлений о механизме процесса. Продукт горения (сразу же после завершения автоволнового процесса) не является, строго говоря, конечным продуктом. Химические процессы в нем могут быть завершены, но некоторые физико-химические процессы (кристаллизация и рекристаллизация, спекание и др.) продолжают протекать еще в течение некоторого времени. Приложение давления до завершения этих процессов приводит к появлению в массе измельченного продукта фрагментов несформированного материала. При увеличении времени завершается формирование материала во всем объеме, однако спекание и остывание уменьшает способность материала к пластическому деформированию. Таким образом, существуют оптимальные температурно-временные интервалы, в которых механические воздействия на СВС-продукты наиболее эффективны.

Границы оптимального временного интервала зависят не только от температуры и глубины завершения брутто пост-процессов, но и от технологических параметров: числа оборотов измельчительного устройства и давления подачи. Увеличение числа оборотов ротора ускоряет процесс измельчения и позволяет переработать больше продукта. (рис.2). Более сложная зависимость имеет место при увеличении давления подачи P (рис.3). Влияние P носит двойкий характер. С одной стороны, P определяет производительность при транспорте измельченного материала, и с этой точки зрения выгодно его большее значение. С другой стороны, давление подачи влияет на уплотнение материала, при этом интенсифицируется процесс спекания, что приводит к увеличению прочности структурного каркаса и уменьшению выхода продукта. Поэтому по величине P имеет место оптимум.

Результаты анализа качества полученного продукта

Анализ качества получающегося порошка проводился путем сравнения химического состава продукта, его дисперсности и микроструктуры с таковыми, принятыми для стандартного порошка карбида титана. Результаты гранулометрического анализа продукта (распределение частиц по раз-

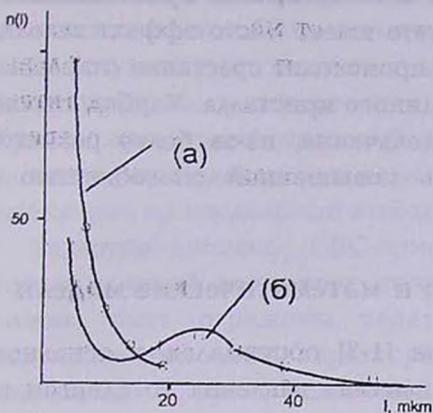


Рис.4. Результаты гранулометрического анализа TiC: а) продукт СВС-измельчения, б) порошок, полученный печным способом.

мерам) показали (рис.4), что порошок, полученный в результате горячего измельчения продуктов горения, содержит в себе больше мелкой фракции. Доля крупных частиц меньше, чем в порошке TiC, полученном печным способом. Кроме того, практически отсутствует бимодальность, характерная для порошков карбида титана, полученных традиционным СВС-методом [8].

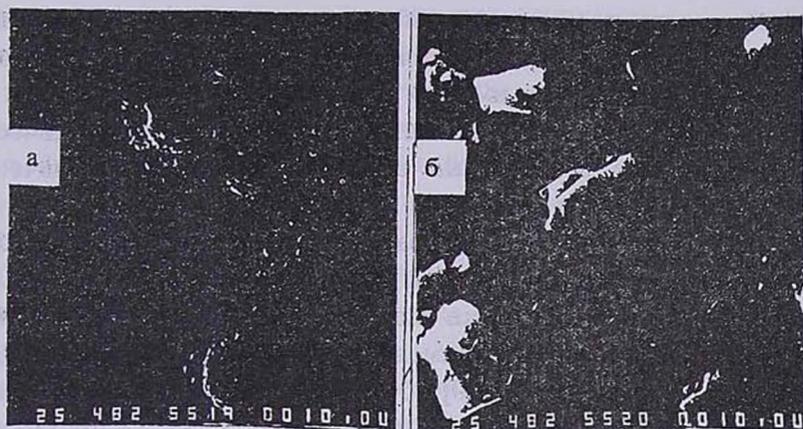


Рис.5. Результаты рентгеноструктурного анализа: а) продукт СВС-измельчения, б) СВС-порошок.

На рис.5 показана микроструктура карбидов титана, полученных методом СВС-измельчения (а) и традиционным [8] методом СВС (б). Видно, что морфологии зерен этих двух продуктов качественно различны. Для первого порошка (рис.5,а) характерной оказалась губчатая структура, а для второго порошка (рис.5,б) — оgranенная (оскольчатая) структура. Механические воздействия приводят к перемешиванию зарождающейся мелкодисперсной структуры, а быстрое

остывание подавляет развитие пост-процессов кристаллизации и рекристаллизации. В результате имеет место эффект закалки начальной морфологии, т.е. не происходит срастание отдельных мелких зерен и образование единого кристалла. Карбид титана, полученный методом СВС-измельчения, из-за более развитой поверхности должен обладать повышенной способностью к спеканию.

Теория СВС-измельчения и математические модели

В работах Н.С.Ениколопова [1-3] обсуждался, в основном, механохимический механизм влияния давления со сдвигом на процессы полимеризации, связанный с возникновением больших касательных напряжений, которые влияют на процесс разрыва химических связей, образование активных центров и т.д. В этом механизме реологические свойства самой среды не имеют принципиального значения. Видимо, следует обсуждать возможность и других механизмов, например, обусловленных пластическим (или вязким) течением материала. В связи с этим следует указать, что именно этот механизм привлекался для объяснения хорошо известного явления периодических щелчков, наблюдаемого на образцах с низкой термической проводимостью и высокой температурой плавления при деформировании на наковальнях Бриджмена. При этом изменение приложенной силы во времени носит колебательный характер (в начале тряски сила падает до нуля). Это явление наблюдалось и в экспериментах Н.С.Ениколопова с сотрудниками. Григгс и Бейкер[9] объясняли природу щелчков исходя из гипотезы "плавления при сдвиге". Они предложили математическую модель деформирования твердых образцов, которая, по существу, сводилась к модели гидродинамического теплового взрыва. Поскольку модель гидродинамического теплового взрыва не описывала периодический характер колебаний температуры, наблюдаемый в опытах на наковальнях Бриджмена, то более подходящей для описания обсуждаемых явлений представляется модель тепловой неустойчивости вязкоупругой жидкости, обсуждаемая в работе [10]. Численные расчеты характерных параметров обосновали циклические колебания в экспериментах на наковальнях Бриджмена.

Гипотеза "плавления при сдвиге" используется также при описании процесса СВС-измельчения в работах [11-12].

В результате численного решения математической модели были получены распределения плотности и температуры в образце, предельный массовый выход измельченного продукта, а также исследовано влияние основных технологических параметров на предельный выход продукта.

Развитие процесса СВС-измельчения зависит от разнообразных влияний режимных факторов. Влияния этих факторов должны быть отражены через параметры модели. Введем следующие основные характерные времена процесса: время измельчения t_d , время уплотнения t_c , время остывания t_T :

$$t_d = \frac{q_0}{P}, \quad \bar{P} = \frac{kP^n S_1}{\mu S_0 \rho_1}, \quad t_c = \frac{4\mu}{3P}, \quad t_T = \frac{cr_0^2 \rho}{\lambda};$$

где μ — динамическая вязкость, λ — коэффициент теплопроводности, P — внешнее давление, k — коэффициент сопротивления щели, n — эмпирическая константа, ρ_1 — плотность вещества без пор, ρ — относительная плотность материала, r_0 — радиус образца, S_0, S_1 — площади заготовки и щели, соответственно, c — удельная теплоемкость, q_0 — масса заготовки. Заметим, что время пребывания продуктов горения в камере складывается из времени задержки и времени измельчения.

Сформулируем некоторые общие физические соображения. В процессе измельчения материал уплотняется до определенного значения плотности. Для каждого выделенного микрообъема образца конечное значение плотности перед измельчением зависит от соотношения между временем измельчения и временем уплотнения.

Реологическое поведение материала будем характеризовать объемной и сдвиговой вязкостью и их зависимостью от плотности, температуры и скорости деформации. Основным безразмерным параметром, определяющим взаимное протекание процессов уплотнения и измельчения, характеризующим соотношение времен измельчения и уплотнения, является $\kappa = t_d/t_c$. На рис.6 показано, что при малых значениях κ уплотнения материала практически не происходит ($\rho_{\max} \approx \rho_0$), а при $\lg \kappa \geq 2$ происходит практически предельное уплотнение

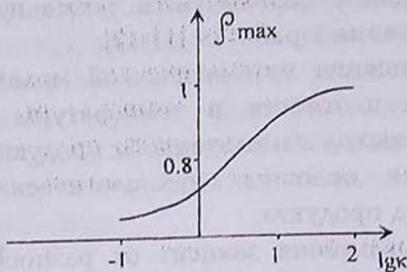


Рис.6. Относительная плотность материала в зависимости от соотношения времен уплотнения и остывания k .

материала на самых начальных стадиях измельчения. При $-0,5 < \lg k < 2$ процессы уплотнения и измельчения протекают параллельно. Следует отметить, что в условиях эксперимента реализуется именно режим совместного протекания уплотнения и измельчения.

Заключение

В настоящей работе сделана попытка взглянуть на проблемы влияния давления со сдвигом при изучении нового процесса СВС-измельчения продуктов горения. Необходимо отметить, что практическая реализация СВС-измельчения потребовала изучения влияния на процесс всех технологических параметров и, прежде всего, давления и скорости деформирования, что позволило выявить специфические черты СВС в этих условиях. Вызывают интерес и продукты СВС-измельчения. При этом удалось обнаружить сильное влияние деформационных параметров на качество получаемого порошка и, прежде всего, его морфологию.

СВС-измельчение можно использовать для исследования влияния сдвигового деформирования и давления на процессы горения и структурообразование. Прикладывая сдвиговые нагрузки к еще не сформированному материалу, можно существенным образом влиять на размер зерна, его форму и взаимное расположение зерен.

Таким образом, давление со сдвигом можно рассматривать как основу для создания методики экспериментального исследования новых процессов СВС, которые до сих пор оставались малоизученными, что будет способствовать развитию этой области науки.

Авторы выражают благодарность академику РАН Мержанову А.Г. за ценное обсуждение и полезные замечания.

Работа выполнена благодаря финансовой поддержке РФФИ (проект №98-03-32110).

ԲիՍ-մանրացման նոր պրոցեսի օրինակի հիման վրա ուսումնասիրված են նյութերի ստրուկտուրայի ձևավորման յուրահատկությունները և պրոցեսի ընթացքի օրինաչափությունները: Պարզաբանվել է, որ հատիկների չափսերը, նրանց ձևը և տեղաբաշխումը էական կախված են շեղման բեռնվածությունից:

Առաջարկված է մանրացման մաթեմատիկական մոդելը: Ելնելով հալման հիպոթեզից շեղման առկայության պայմաններում հաջողվել է նկարագրել մի շարք փորձնական երևույթներ՝ մանրացման տարբեր ռեժիմների գոյությունը, օպտիմալ ջերմաստիճանա-ժամանակային ինտեգրվալների առկայությունը, մանրացված նյութի կշռի ոչ մոնոտոն կախվածությունը ճնշումից:

INFLUENCE OF A SHEAR WITH PRESSURE ON SHS-DISINTEGRATION

A. M. STOLIN and L. S. STELMAKH

The problem of influence of pressure with a shear on SHS-processes is considered. The singularities of structure formation of a material are investigated based on new process of an SHS-disintegration.

The mathematical model of SHS-disintegration is offered. With the assumption of melting when shearing we were succeeded in description of experimental data: various conditions of a disintegration, presence of optimum temperature-time frames, nonmonotonous character of the influence of the external pressure on the critical product yield.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Епиколопян Н.С., Жаров А.А., Жорин В.А., Казакевич А.Г., Ямпольский П.А. // Ж. прикл. механ. и техн. физ., 1974, №1, с.143.
- [2] Жорин В.А., Жаров А.А., Казакевич А.Г. Епиколопян Н.С. // Физика твердого тела, 1975, т.17, №2, с.393.
- [3] Чистотина Н.П., Жаров А.А., Епиколопян Н.С. // ДАН, 1973, т.209, №4, с.900.
- [4] Бриджмен П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М., 1970, 444с.
- [5] Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка, Изд. ИСМАН, 1998, с.512.
- [6] Мержанов А.Г., Столин А.М., Майзелия А.В. // Доклады РАН. 1995, т.342, №2, с.201-204.
- [7] Stolin A.M., Maizelia A.V. // Int. J. of SHS, 1996, v.5, №2, p.57.
- [8] Прокудина В.К., Ратников В.И., Маслов В.М., Боровинская И.П., Мержанов А.Г., Дубовицкий Ф.И. //Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, с.136.
- [9] Griggs D.T., Baker D.W. The Origin of Deep-focus Earthquakes, Properties of Matter under Unusual Conditions, N.-Y., 1969.
- [10] Столин А.М., Худяев С.И. // ДАН СССР, 1972, т.207, №1, с.60.
- [11] Стельмах Л.С., Майзелия А.В., Столин А.М. // Доклады РАН, 1997, т.353, №3, с.358-361.
- [12] Stolin A.M., Maizelia A.V., Stelmakh L.S. // Int. J. of SHS, 1996, v.5, №2.