

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБГРУНТУВАННЯ СВС-ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ МОДИФІКУЮЧОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ ДЛЯ ЕЛЕКТРОДУГОВОГО НАПЛАВЛЕННЯ ДЕТАЛЕЙ

А.С. Лузан, асп.,
С.О. Лузан, д-р техн. наук, проф.,
*Харківський національний технічний університет сільського господарства імені
Петра Василенка, м.Харків, Україна*

Різноманітність реагентів, які використовуються для СВС, призводить до різноманітності механізмів здійснення СВС і необхідності їх класифікації.

По агрегатному стану остиглі продукти СВС завжди є твердими речовинами, а продукти при температурі горіння, реагенти в хвили горіння, вихідні реагенти можуть бути як в твердому, так і рідкому і газоподібному станах.

Залежно від агрегатного стану реагентів в зоні реакції процеси СВС розбиваються на три широких класи: безгазовий СВС, фільтраційний СВС, конденсаційний СВС. Механізм реалізації СВС є різним у різних класах СВС.

В результаті великих значень теплових ефектів розвиваються високі температури. Максимальна температура, що досягається в процесі СВС, називається температурою горіння T_r . Вона відіграє ключову роль в протіканні процесу СВС, в формуванні кінцевих продуктів горіння. Тому як експериментальному виміру, так і теоретичного розрахунку температури горіння приділяється велика увага. Діапазон температур горіння від 2000 до 3500 К є типовим для СВС-процесів.

Термодинамічні розрахунки призначені, в першу чергу, для розрахунку температури горіння в адіабатичних умовах, коли відсутні тепловтрати і температура горіння T_r позначається як $T_{ад}$, тобто $T_r = T_{ад}$. Найпростіші розрахунки ведуть за формулою:

$$T_{ад} = T_0 + cQ, \quad (1)$$

де T_0 – початкова температура вихідної суміші реагентів (шихти),

Q – тепловиділення хімічної реакції,

c – теплоємність продуктів реакції, усереднена по температурному діапазону $T_0 - T_{ад}$.

Більш точні і складні розрахунки ведуть при обліку фазових переходів і залежності теплоємності продуктів від температури з (T). Основною умовою для визначення $T_{ад}$ є рівність ентальпій вихідних реагентів при початковій температурі T_0 і кінцевих продуктів при температурі $T_{ад}$:

$$\sum \Delta H_R^0(T_0) = \sum \Delta H_P^0(T_{ад}) \quad (2)$$

У найпростішому разі утворення одного продукту з елементів (наприклад, TiC при взаємодії Ti з C в стехіометричній суміші: $(Ti + C = TiC)$, коли: $\sum \Delta H_R^0(T_0) = 0$, $\Delta H_P^0(T_{ад}) = \Delta H_P^0(T_{ад}) + \int_{T_0}^{T_{ад}} c(T)dT$, вираз для визначення $T_{ад}$ має вигляд:

$$\int_{T_0}^{T_{ад}} c(T)dT = (\Delta H_P^0 \sum_{i=0}^n L_{\phi,i}) - \mu_{\phi} L_{\phi} \quad (3)$$

де $\sum \Delta H_P^0(T_0)$ – теплота утворення продукту при T_0 ;

$i = 1, 2, 3...n$ – число фазових переходів в інтервалі $T_0 < T < T_{ад}$;

$L_{\phi,i}$ – теплота фазових переходів в продукті при температурах фазових переходів $T_{\phi,i} < T_{ад}$;

L_{ϕ} та μ_{ϕ} – відповідно, теплота фазового переходу і частка більш

високотемпературної фази (зазвичай рідкої або газової) в продукті горіння при $T_{\phi} = T_{ад}$. Якщо $T_{\phi} > T_{ад}$, то $\mu_{\phi} = 0$; якщо $T_{\phi} = T_{ад}$, то $0 < \mu_{\phi} < 1$.

На рисунку 1 зображена діаграма, що ілюструє наведену схему розрахунку $T_{ад}$ для випадку двох фазових переходів в продукті при $T_{\phi} < T_{ад}$ та третьому фазовому переході, температура якого T_{ϕ} співпадає з $T_{ад}$.

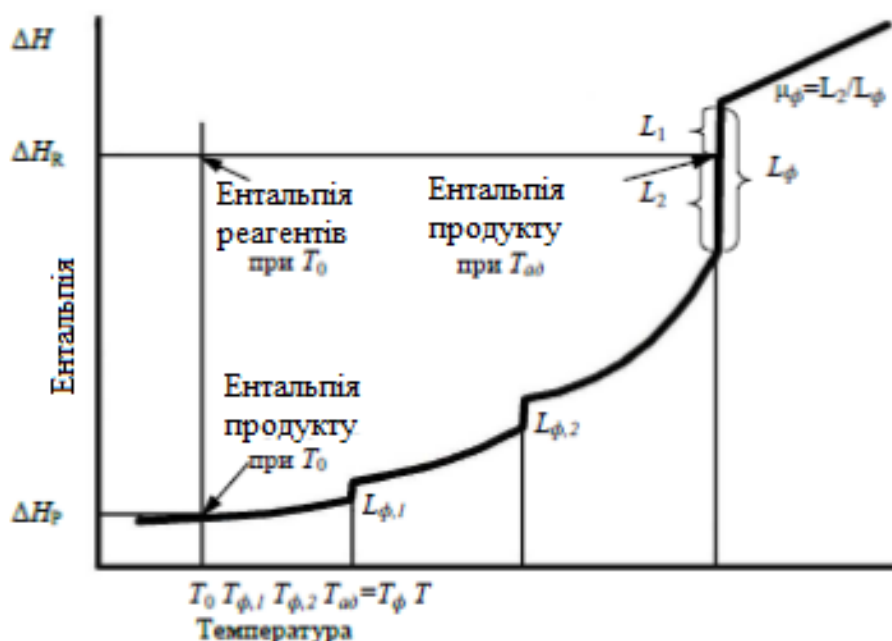


Рисунок 1 – Графічна схема розрахунку $T_{ад}$

У разі, коли фазовий перехід вище температури горіння ($T_{\phi} > T_{ад}$), то вираз (3) переходить в (1),

$$\text{де } Q = -\Delta H_p^0(T_0) - \sum_{i=0}^n L_{\phi}^{(i)},$$

$$\bar{c} = \frac{1}{T_{ад} - T_0} \int_{T_0}^{T_{ад}} c(T) dT.$$

Частку високотемпературної фази для випадку $T_{\phi} = T_{ад}$ можна визначити за формулою:

$$\mu_{\phi} = \frac{Q - \bar{c}(T_{\phi} - T_0)}{L_{\phi}} \quad (4)$$

При утворенні не одного, а декількох продуктів в процесі СВС схема розрахунку $T_{ад}$ залишається такою ж, але дещо ускладнюється.

Таким чином були розраховані адіабатичні температури горіння великого числа СВС-систем. Для ряду систем температури горіння виявилися рівними температурам плавлення $T_{пл}$ продукту з тією або іншою часткою рідкої фази $\mu_{ж} > 0$. Для багатьох же систем температури горіння менші за температури плавлення продукту: $T_{ад} < T_{пл}$, тому продукт є твердим: $\mu_{ж} = 0$. Ці висновки ілюструються даними таблиці 1 для деяких продуктів СВС-реакцій.

Ідеальний твердофазний СВС добре вивчений теоретично. При розробці теорії використані наступні головні припущення:

– наявність ідеального (повного) контакту між реагентами, при якому швидкість тепловиділення пропорційна питомій поверхні взаємодії реагентів;

– реагенти $R1$ та $R2$ взаємодіють за механізмом реакційної дифузії, при якій реагенти розділені повільно зростаючим шаром продуктів P , а швидкість тепловиділення пропорційна швидкості масообміну (дифузії) реагентів через цей шар.

Швидкість дифузії через зростаючий бар'єрний шар продукту зменшується в часі, тобто реакція сама себе гальмує, тому її називають авто гальмуючою реакцією.

Таблиця 1 – Величини $T_{ад}$, $T_{пл}$, $\mu_{ж}$ для реакцій и продуктів СВС

Бориди								
	TiB	TiB_2	ZrB_2	HfB_2	NbB_2	TaB_2	MoB	WB
Тад, К	3350	3190	3310	3520	2400	2700	1800	1700
Тпл, К	2500	3190	3310	3520	3270	3370	2820	3070
$\mu_{ж}$	1	0,27	0,2	0,67	0	0	0	0
Карбіди								
	HfC	TiC	$ThCr$	ZrC	VC	NbC	SiC	B_4C
Тад, К	3900	3210	2930	3400	2400	2800	1800	1000
Тпл, К	3900	3210	2930	3690	2970	3750	3100	2620
$\mu_{ж}$	0,26	0,33	0,28	0	0	0	0	0
Нітриди								
	HfN	TiN	ZrN	VN	TaN	Ta_2N	Nb_2N	NbN
Тад, К	5100	4900	4900	3500	3360	3000	2670	3500
Тпл, К	3580	3220	3250	2320	3360	3000	2670	2740
$\mu_{ж}$	1	1	1	1	0,90	0,08	0,61	1

Тепловиділення для гетерогенних і гомогенних систем описується наступною функцією загального вигляду:

$$\dot{q} = Q\rho k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \varphi(\eta), \quad (5)$$

де \dot{q} – швидкість тепловиділення в одиниці об'єму [Вт/м³];

Q – тепловий ефект реакції [Дж/кг];

ρ – щільність реакційного середовища [кг/м³];

k_0 – предекспоненціальний фактор [1/с];

E – енергія активації реакційної дифузії або хімічної реакції [Дж/моль];

T – температура, К;

$\varphi(\eta)$ – кінетична функція;

η – глибина перетворення вихідних речовин у кінцеві продукти ($0 \leq \eta \leq 1$):

$$\eta = \frac{c_0 - c}{c_0}, \quad (6)$$

де C_0 – вихідна концентрація реагенту;

C – поточне значення концентрації в ході реакції.

Фронт твердофазного горіння в гетерогенній шаровій системі поширюється уздовж шарів у напрямку осі x (рис. 2). У міру проходження фронту наростає товщина твердого шару продукту між шарами реагентів.

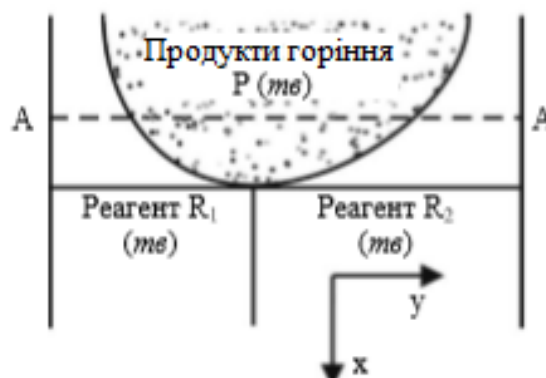


Рисунок 2 – Модель твердофазного горіння

Так як коефіцієнти дифузії в твердій фазі D завжди набагато менше коефіцієнта температуропроводності a , тобто $D \ll a$, то дифузійні процеси в твердому тілі протікають значно повільніше, ніж процеси теплопровідності. В результаті температура в перерізі, перпендикулярному поверхні контакту шарів, завжди встигає вирівнюватися, так що по осях y і z немає розподілу температури, а температура змінюється лише по осі x , тобто у напрямку розповсюдження горіння. У результаті в даній гетерогенній системі формується хвиля горіння з одновимірним температурним профілем $T(x)$, як і в разі гомогенної системи, що розглядається в класичній теорії горіння. Зони прогріву в хвилі горіння в обох випадках є зонами Міхельсона і визначаються однаково. Але зони реакції є принципово різними.