

КАПИЛЛЯРНЫЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРОЦЕССЕ БЕЗГАЗОВОГО ГОРЕНИЯ

А. И. Кирдяшкин, В. Д. Китлер, В. Г. Саламатов, Р. А. Юсупов,
Ю. М. Максимов

Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН, 634021 Томск
maks@fisman.tomsk.ru

На основе экспериментальных данных, полученных путем видеосъемки, локальной динамической пирометрии, исследования закалочных структур, проведен анализ капиллярных эффектов градиентной фильтрации и микротечений расплавов в волне горения гетерогенных систем. На примере порошковых смесей Ti—B—Cu, FeO—Al—Al₂O₃, Ni—Al, Ti—Ni и модельных биметаллических композиций установлены взаимосвязи параметров конвективных явлений с динамикой горения, а также механизм интенсификации гетерогенного взаимодействия горения расплавами.

Ключевые слова: гетерогенные системы, расплавы, капиллярная конвекция, фильтрация, горение.

ВВЕДЕНИЕ

Характеристики горения безгазовых (ма-
логазовых) систем во многом определяются
конвективными процессами в расплавах. В об-
щем случае конвекция может быть вызвана си-
лами поверхностного натяжения, гравитации
и давлением газа. Применительно к условиям
реакции в высокопористых порошковых систе-
мах на основе металлов, оксидов и других ком-
понентов действие указанных факторов можно
оценить по соответствующему значению энер-
гии:

$$E_s \approx \frac{\sigma}{d} \approx 10^3 \div 10^7 \text{ Дж/м}^3,$$

$$E_g \approx \rho gh \leq 5 \cdot 10^3 \text{ Дж/м}^3,$$

$$E_p \approx \Delta p \leq 10^4 \text{ Дж/м}^3.$$

Здесь E_s , E_g , E_p — плотности соответствен-
но потенциальной энергии сил поверхностно-
го натяжения, гравитации, газового давления,
 $d \approx 10^{-3} \div 10^{-7}$ м [1] — размер частиц сме-
си, $\sigma \approx 1.0 \div 3.0$ Дж/м² [1] — поверхностное
натяжение расплава, $\rho \approx (1 \div 5) \cdot 10^3$ кг/м³ —
плотность смеси, g — ускорение свободного па-
дения, Δp — перепад давления газа в образце,
ограничиваемый пределом прочности смеси на
разрыв, $h \approx 0.01 \div 0.1$ м — размер образца.

Работа выполнена при частичной финансовой под-
держке Российского фонда фундаментальных исследо-
ваний (проекты № 05-03-32139, 05-03-98000) и фонда
CRDF (грант TO-016-02).

Из оценок видно, что при $d < 10^{-4}$ м
капиллярные силы являются доминирующим
фактором движения расплавов в реакционной
волне.

К настоящему времени в процессах го-
рения гетерогенных систем наиболее подроб-
но изучен эффект капиллярного растекания
плавящихся частиц одного компонента между
твердыми частицами другого в масштабе ре-
акционной ячейки порошковой смеси. Впервые
эффект обнаружен на примере системы Ti—
C в работе [2], где показано, что капиллярное
растекание титана может существенно интен-
сифицировать горение за счет увеличения ре-
акционной поверхности компонентов. При до-
статочно большом размере плавящихся частиц
в системах Ti—C, Ti—B, согласно [3, 4], дости-
гается капиллярный режим горения, при кото-
ром скорость реакции определяется кинетикой
капиллярного растекания. Указанным эффек-
том не исчерпывается широкий круг других
менее изученных капиллярных явлений гете-
рогенного горения, включающих фильтрацию
расплава на масштабе волны горения и конвек-
цию Марангони, анализу роли которых посвя-
щена настоящая работа.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исходными компонентами реакций слу-
жили порошки титана ПТМ, ПТЭМ, ПТЭС,
ПТЭК; меди ПМС-1; бора аморфного черно-
го с массовым содержанием основного веще-

ства 98.8 %; никеля ПНК-2Л7, ПНЭ-1; алюминия АСД-4, ПА-4, ПА-2, ПА-1; FeO, Al₂O₃ химической чистоты. Варьирование размера частиц компонентов достигалось либо путем ситового отсева исходных порошков на узкие фракции, либо за счет грануляции порошка с последующим спеканием гранул в вакуумной печи и ситовым фракционированием. Порошки титана и бора подвергали предварительной термовакуумной обработке соответственно при температурах 1173 и 1573 К для удаления летучих примесей.

Компоненты смешивали в необходимых пропорциях и формовали цилиндрические образцы диаметром $(20 \div 30) \cdot 10^{-3}$ м, высотой $(50 \div 70) \cdot 10^{-3}$ м с относительной плотностью $\rho_r = 0.4 \div 0.9$. Низкоплотные образцы помещались в кварцевую оболочку. Горение смесей инициировалось нагретой электроспиралью и поджигающим составом в герметичной реакционной камере в среде аргона при давлении 10^5 Па либо на воздухе с созданием защитной среды путем обдувки аргоном.

В ряде экспериментов реакционными системами служили биметаллические композиции, представляющие собой скрутку проволок Ni—Al, Ti—Ni. Массовое содержание соответствующих металлов в проволоках было не менее 99 %.

Процесс горения регистрировался видеокамерой Panasonic NV-DAIEG, снабженной оптической системой, обеспечивающей 50-кратное увеличение объекта. Скорость горения определялась путем обработки данных видеосъемки, где фиксировались текущие осредненные значения перемещений фронта горения в единицу времени.

Температура процесса определялась методом цветовой пирометрии с помощью специальной системы [5], включающей видеокамеру и компьютер, которая настраивалась по эталонному излучению светоизмерительной лампы СИ-10-300У. Данная система обеспечивает определение локальных динамических температурных полей в видимом диапазоне теплового излучения с погрешностью не более 50 К. Температура контролировалась также термопарой ВР-5/20 толщиной 10^{-4} м, размещенной внутри образца.

С целью определения динамики структурных превращений поверхность образца подсвечивалась излучением лазера на парах CuBr. Использование светофильтров, настроенных на

длину волны лазера, позволяло получать четкое видеоизображение топографии системы в течение всех циклов превращений. Это достигалось за счет высокой яркости светового потока, отраженного от поверхности образца, который в выделенном интервале длин волн превосходит интенсивность теплового излучения реакционной волны.

Продукты реакции исследовались методами оптической и электронно-растровой микроскопии, а также с помощью микрорентгеноспектрального анализа. В последнем случае фиксировалось распределение концентрации элементов на поверхности разреза цилиндрических образцов исходной смеси и продукта реакции. Значения концентрации определялись в растровом режиме зонда на участках поверхности размером $0.2 \cdot 10^{-3}$ м. Это позволяло получать данные, осредненные в пространстве, превышающем масштаб гетерогенности исходной смеси. С учетом того, что концентрация обратно пропорциональна пористости материала, при построении функции распределения элементов по образцу использовались значения отношения концентрации разных элементов на одном и том же участке. Это давало возможность устранить влияние переменной пористости на характеристики функции. Закалка продуктов реакции проводилась путем горения порошковых смесей в массивной медной оболочке конической формы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Градиентная капиллярная фильтрация

Данный тип массопереноса, ранее отмеченный в [6, 7], следует рассматривать как завершающий этап капиллярного перераспределения расплава в волне горения частично плавящихся порошковых систем. На начальном этапе реализуется относительно изотропное капиллярное растекание плавящихся частиц между твердыми частицами в масштабе реакционной ячейки, на завершающем — направленная (вдоль распространения горения) фильтрация расплава между твердыми частицами в слое волны, где температура меняется от точки плавления самого легкоплавкого компонента до точки плавления наиболее тугоплавкого (или максимальной температуры горения) под действием перепада капиллярного

давления. Необходимыми условиями градиентной фильтрации, как обособленного явления, выступают следующие: завершение процесса капиллярного растекания в масштабе реакционной ячейки до момента диффузионного смещения системы; большая толщина волны горения по сравнению с размером реакционных ячеек. Эти условия обычно выполняются при $d \leq 10^{-5}$ м.

Перепад капиллярного давления в фильтрационном слое в общем случае вызван распределением температуры и состава расплава, размера капиллярных каналов, параметров смачиваемости твердых частиц по волне горения. В первом приближении оценку линейной скорости фильтрации можно получить с использованием формулы Пуазейля для капилляров, образованных зазорами между твердыми частицами, при допущении одномерности температурного поля в жидкости, постоянства геометрии твердых частиц и состава расплава, полного смачивания частиц расплавом, установившегося вязкого режима:

$$v_c \approx \frac{d_s \Delta \sigma}{8 l_c \mu}, \quad (1)$$

где v_c , l_c — скорость течения и толщина зоны фильтрации, $\Delta \sigma$ — изменение поверхностного натяжения расплава в зоне фильтрации, связанное с различием температур, d_s — диаметр твердых частиц, μ — вязкость жидкости.

В системах, содержащих металлы, металлы и оксиды, $\mu \approx 3 \cdot 10^{-3}$ Н · с/м² [8] и $\Delta \sigma \approx 0.1$ Н/м [1, 8]. Для типичных значений скорости горения $v_f = 10^{-2} \div 10^{-3}$ м/с, максимальной и начальной температур горения $T_f = 2000 \div 2500$ К и $T_0 = 290$ К соответственно и температуропроводности реакционной волны $a \approx 10^{-6} \div 10^{-5}$ м²/с толщина зоны фильтрации составляет $l_c \approx (a/v_f)[\Delta T/(T_f - T_0)] \approx 2 \cdot (10^{-5} \div 10^{-3})$ м, где $\Delta T \geq 500$ К — перепад температуры в зоне фильтрации. Тогда с учетом того, что $d_s \approx 10^{-7} \div 10^{-5}$ м, из соотношения (1) следует $v_c \approx 0.001 \div 1$ м/с.

Анализ характерных времен фильтрации $t_c \approx l_c/v_c$ и горения $t_f \approx a/v_f^2$ показывает, что $t_c \leq t_f$, т. е. перераспределение расплава в волне завершается до или в процессе химического превращения реагентов. Это означает, что градиентная фильтрация может существенно влиять на характеристики горения за счет изменения соотношения реагентов и

интенсивности теплопереноса в волне. Например, теоретический анализ [9] показывает, что конвективный теплоперенос при капиллярном течении расплава даже в пределах масштаба частиц порошковой смеси приводит к заметному повышению скорости горения. Градиентная фильтрация способна вызвать конвективный поток тепла, приблизительно равный $\alpha v_c T_f$, в высокотемпературной части волны горения, превосходящий кондуктивный поток ($\approx c' v_f (T_l - T_0)$) в низкотемпературной части волны, где α , c — количество и теплоемкость перераспределяющегося расплава, c' — теплоемкость системы, T_l — температура плавления легкоплавкого компонента. В связи с этим течение расплава может оказывать существенное влияние на параметры устойчивости горения.

Нестационарное горение частично плавящихся безгазовых систем ранее исследовалось на примере порошковых смесей Ti—C, Ti—B—Cu, Ti—Al и др. в работах [10–12], где систематизирован комплекс колебательных процессов, включающих автоколебательное, спиновое горение и др. Механизм наблюдаемых явлений обычно объясняется тепловой неустойчивостью процесса к продольным и поперечным возмущениям и нарушением сплошности системы из-за примесных газовыделений. Представляет интерес анализ взаимосвязи нестационарного горения и градиентной фильтрации в реакционной волне.

К числу безгазовых систем, где происходит частичное плавление компонентов в ходе горения, относится порошковая смесь никеля и алюминия. В настоящей работе горение системы Ni—Al исследовалось в интервале массовых концентраций алюминия 11.0 ÷ 31.5 %. Состав Ni + 11.0 % Al характеризуется ярко выраженным нестационарным режимом горения, где в реакционном фронте наблюдаются автоколебания и хаотичные спиновые очаги размером $(0.5 \div 0.7) \cdot 10^{-3}$ м. Температура очагов на 100 ÷ 200 К выше окружающих участков. Скорость движения очагов вдоль поверхности фронта $(10 \div 15) \cdot 10^{-3}$ м/с, среднее значение нормальной составляющей скорости горения $5 \cdot 10^{-3}$ м/с. С увеличением концентрации алюминия в смеси размер очагов монотонно уменьшается, а скорость их движения вдоль поверхности фронта увеличивается вместе с нормальной составляющей. При приближении к составу Ni + 31.5 % Al горение

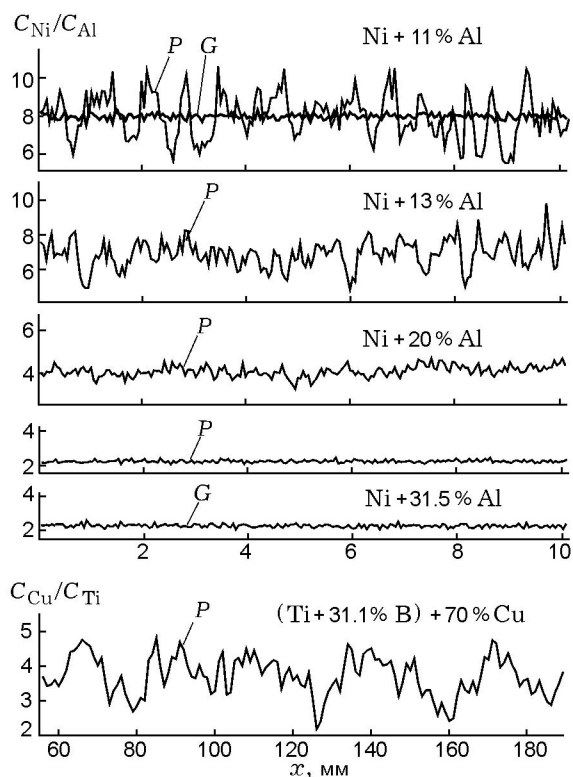


Рис. 1. Распределения концентрации компонентов в исходных образцах (*G*) и продуктах горения (*P*) систем Ni—Al, Ti—B—Cu по данным микрорентгеноспектрального анализа:

C_{Ni} , C_{Al} , C_{Ti} , C_{Cu} — массовые концентрации соответствующих компонентов, $\rho_r = 0.45$, $d_{Al} = d_{Ni} = (5 \div 10) \cdot 10^{-6}$ м, $d_{Ti} = d_{Cu} = 25 \cdot 10^{-6}$ м, $d_B \approx 10^{-6}$ м

переходит в стационарный режим*. Как показывает микрорентгеноспектральный анализ (рис. 1), исходные образцы практически однородны, случайные отклонения концентрации от среднего значения $\pm 3\%$. Конечный продукт реакции смеси Ni + 11% Al представляет собой квазипериодическую структуру с амплитудным отклонением состава от среднего значения $\pm 30\%$, с длиной периода $0.5 \cdot 10^{-3}$ м. С повышением концентрации алюминия в исходной смеси амплитуда и период колебаний снижаются. В составе Ni + 31.5% Al распределения концентрации элементов по исходной

*В точном понимании процесс остается нестационарным; так, во фронте сохраняются некоторые температурные неоднородности и колебания скорости горения на участках, сопоставимых с размером исходных частиц. Однако на достаточно большом масштабе осреднения (в данном случае более 50 мкм) режим горения можно считать стационарным.

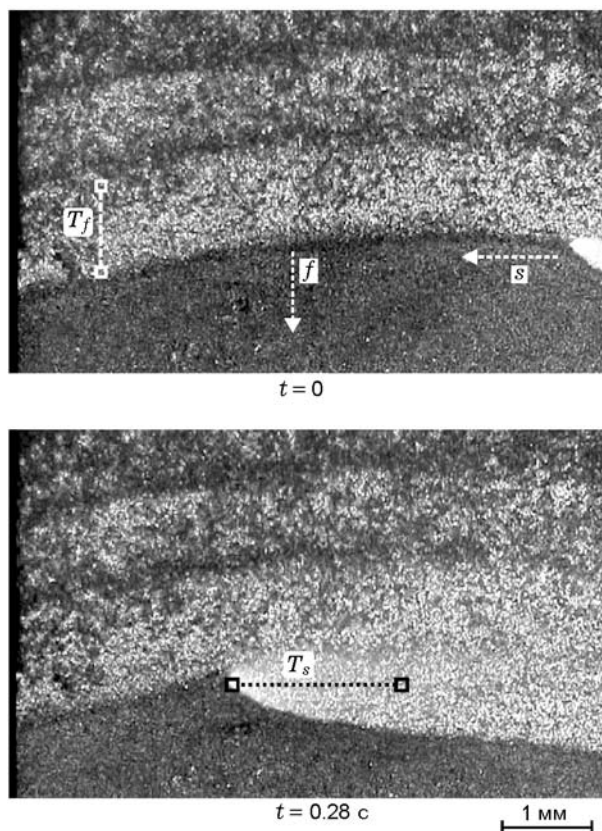


Рис. 2. Кинограмма волны горения смеси (Ti + 31.1% B) + 70% Cu в условиях лазерной подсветки:

стрелками отмечено направление движения спиновоего очага (*s*) и затухающей волны (*f*); обозначены отрезки линий, где определялись распределения температур; $d_{Ti} = d_{Cu} = 25 \cdot 10^{-6}$ м, $d_B \approx 10^{-6}$ м, $\rho_r = 0.45$

смеси и конечному продукту реакции идентичны. Из результатов эксперимента видно (см. рис. 1), что однородность продуктов уменьшается по мере перехода горения в нестационарный режим. Возникновение неоднородностей размером $0.5 \cdot 10^{-3}$ м не может быть обусловлено диффузионными процессами и, по видимому, является отражением фильтрационного перераспределения расплава алюминия на масштабе волны горения в процессе градиентной фильтрации.

Другим представителем частично плавящихся при горении систем является порошковая смесь (Ti + 31.1% B) + 70% Cu. Данный состав характеризуется упорядоченным спиновым режимом горения [11]. Исследования, проведенные в настоящей работе, позволили выявить дополнительные особенности этого про-

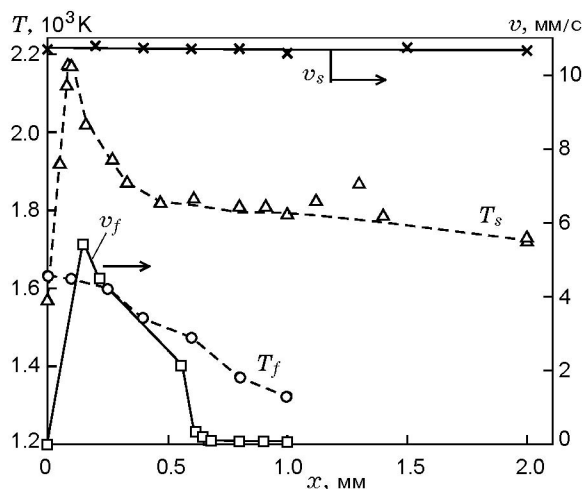


Рис. 3. Параметры спигового горения смеси (Ti + 31.1 % В) + 70 % Cu:

v_f, v_s — скорости затухающей волны и спигового очага в зависимости от пройденного расстояния; T_f, T_s — распределения температур в затухающей волне и спиговом очаге

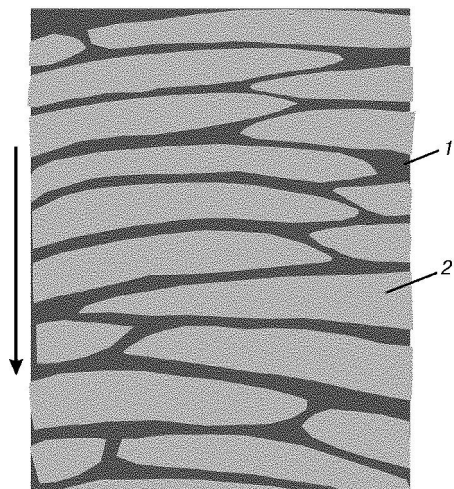


Рис. 4. Графическое изображение структуры продольного разреза образца продуктов горения смеси (Ti + 31.1 % В) + 70 % Cu:

1 — слой повышенной пористости и пониженной концентрации Cu; 2 — слой пониженной пористости и повышенной концентрации Cu; стрелкой обозначено направление горения

цесса.

После инициирования горения от торца цилиндрического образца распространяется плоская затухающая реакционная волна со скоростью, монотонно убывающей (вдоль оси образца) от $v_f = 0.005$ м/с до $v_f = 0$ в течение 0.2 с. Затем в низкотемпературной зоне

волны ($T = 1273$ К) зарождается и начинает двигаться с постоянной скоростью (поперек оси образца) $v_s = 0.011$ м/с спиновый реакционный очаг, разогретый до 2173 К, который инициирует вторую затухающую волну. При завершении оборота вокруг образца очаг движется в низкотемпературной зоне второй волны, инициируя третью, и т. д. (рис. 2). В течение цикла оборота очага затухающая волна представляет собой слой со средним градиентом температуры $(2 \div 4) \cdot 10^5$ К/м (рис. 3). Траектория очага на поверхности образца формирует непрерывную спиральную линию с шагом $2\pi R \bar{v}_f / v_s$, где R — радиус образца, \bar{v}_f — средняя скорость затухающей волны.

Продукт реакции представляет собой структуру из чередующихся слоев толщиной $(1 \div 3) \cdot 10^{-3}$ м, отличающихся друг от друга пористостью (на 30 ÷ 40 %) и составом (см. рис. 1). Как показывает анализ различных сечений образца (рис. 4), слои различной пористости и состава внутри сгоревшего образца формируют непрерывную двойную винтовую ленту.

Следует отметить, что параметры горения и структуры продуктов реакции состава (Ti + 31.1 % В) + 70 % Cu практически не меняются в результате предварительной термовакуумной обработки исходных компонентов. Это позволяет исключить существенную роль примесных газовыделений в процессах физико-химических превращений системы. Наиболее вероятной причиной образования чередующихся слоев является капиллярное перераспределение расплава меди под действием градиента температуры. Анализ данных видеосъемки показывает, что высокопористые слои формируются на траектории спигового очага. Слой появляется после прохождения спина через интервал ≈ 0.6 с, который может служить минимальной оценкой времени капиллярного перераспределения расплава.

На основе полученных данных модель нестационарного горения частично плавящихся порошковых систем при наличии эффекта градиентной фильтрации представляется следующими последовательными периодическими процессами.

1. Распространение реакционной волны от места инициирующего теплового импульса. В течение периода $t_s < t_f$, связанного с временем смачивания твердых частиц расплавом, происходит задержка фильтрационного пере-

распределения легкоплавкого компонента. Указанный период может определяться кинетикой разрушения примесных пленок (оксиды, сорбированные вещества) на межфазных границах.

2. По окончании периода t_s в течение времени $t_c < t_s$ происходит фильтрационная транспортировка расплава в низкотемпературную часть волны горения, где накапливаются избытки легкоплавкого компонента и тепла. Условием накопления тепла является соотношение $t_c \ll t_f$.

3. Взрывное ускорение химических процессов в низкотемпературной части волны, обусловленное конвективным притоком избыточного тепла, увеличением реакционной поверхности системы, повышением теплового эффекта реакции. Например, заполнение порового пространства смеси (Ti + 31.1 % В) + 70 % Cu расплавом меди создает дополнительную среду для диффузионного массопереноса между частицами Ti и В. Заполнение порового пространства смеси Ni + 11 % Al расплавом алюминия, с одной стороны, увеличивает площадь контакта Ni и Al, с другой — повышает калорийность системы (до 25 %) за счет изменения соотношения компонентов.

4. Формирование нового иницирующего теплового импульса и повторение вышеуказанных процессов.

Таким образом, нестационарное горение может реализовываться в результате пульсаций фильтрационного потока в реакционной волне, обусловленных соотношением $t_s > t_c$. При большом значении энергии активации процесса смачивания (превышающем энергию активации вязкого течения) рост температуры горения ведет к обратному соотношению ($t_s < t_c$) и стабилизации фильтрационного потока. В последнем случае горение переходит в стационарный режим.

В рамках представленной модели различия нестационарных явлений горения, наблюдаемые в эксперименте, определяются равномерностью капиллярного проникновения расплава и геометрической формой слоя волны горения, где происходит накопление легкоплавкого компонента. Например, если слой плоский, однородный, реализуются автоколебания, если искривленный, неоднородный — появляются спиновые, пульсирующие очаги.

Конвекция Марангони

Процесс коалесценции жидких компонен-

тов гетерогенной системы в волне горения может сопровождаться конвекцией Марангони, которая реализуется в виде циркуляционных течений вблизи свободной (межфазной) поверхности жидкости под действием градиента поверхностного натяжения. В первом приближении скорость течения расплава v_m можно оценить, используя результаты теоретического анализа скорости растекания пленки одной жидкости по поверхности другой [13]:

$$v_m \approx \left[\frac{(\Delta\sigma)^2}{\rho\mu R(\ln(R/R_0))^2} \right]^{1/3}, \quad (2)$$

где $\Delta\sigma$ — разность поверхностного натяжения жидкостей; ρ, μ — плотность и вязкость жидкости, по которой распространяется пленка; R_0, R — начальный и текущий радиусы пленок, $R \gg R_0$.

Полагая, что в волне горения систем металл — металл, металл — оксид и др. происходит растекание пленки расплава одного компонента по поверхности другого в пределах размера исходных частиц d , с учетом значений $\Delta\sigma \approx 0.1$ Н/м [1, 8], $\mu \approx 0.003$ Н · с/м² [8], $\rho \approx 5 \cdot 10^3$ кг/м³, $R \approx d \approx 10^{-6} \div 10^{-3}$ м, $R_0 \approx 0.5d$ из соотношения (2) получаем $v_m \approx 1 \div 10$ м/с.

Конвекция Марангони внутри отдельной частицы смеси характеризуется числом Рейнольдса $Re = v_m d \rho / \mu$, определяющим границу перехода течения из ламинарного в турбулентный режим. Для жидкости со свободной поверхностью такой границей является значение $Re \geq 1500$. Отсюда следует, что турбулизация возможна, если размер исходных частиц достаточно большой: $d > 1500\mu / \rho v_m \approx 0.001$ м. В последнем случае скорость смешения компонентов системы возрастает в силу резкого увеличения эффективного коэффициента массопереноса от $D \approx 10^{-9} \div 10^{-8}$ м²/с (молекулярная диффузия в расплавах) до $D \approx \rho v_m^3 d^2 / \sigma \approx 10^{-4}$ м²/с (турбулентная диффузия [13]). Это означает возможность гидродинамического режима горения, в котором скорость реакции определяется конвекцией Марангони. Данный режим горения ранее обнаружен в системах Ti—Si, FeB—Ti [14].

В настоящей работе изучалось горение смесей Ni + 31.1 % Al, Ti + 55.1 % Ni, (FeO + 20 % Al) + mAl_2O_3 в широком интервале размеров частиц Al, Ti, начальной температуры и концентрации инертного разбавителя m (рис. 5). Как показали исследования,

при $T_0 = 673 \text{ K}$ (Ni—Al), $T_0 = 1173 \text{ K}$ (Ti—Ni), $m = 10\%$ (FeO—Al—Al₂O₃) достигается полное плавление систем в ходе реакции, что подтверждается образованием практически сплошного слитка конечного продукта. В диапазоне $d_{\text{Al}} = (10 \div 80) \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $d_{\text{Ti}} = (200 \div 450) \cdot 10^{-6} \text{ м}$ наблюдается типичное для диффузионного режима снижение скорости горения с увеличением размера исходных частиц

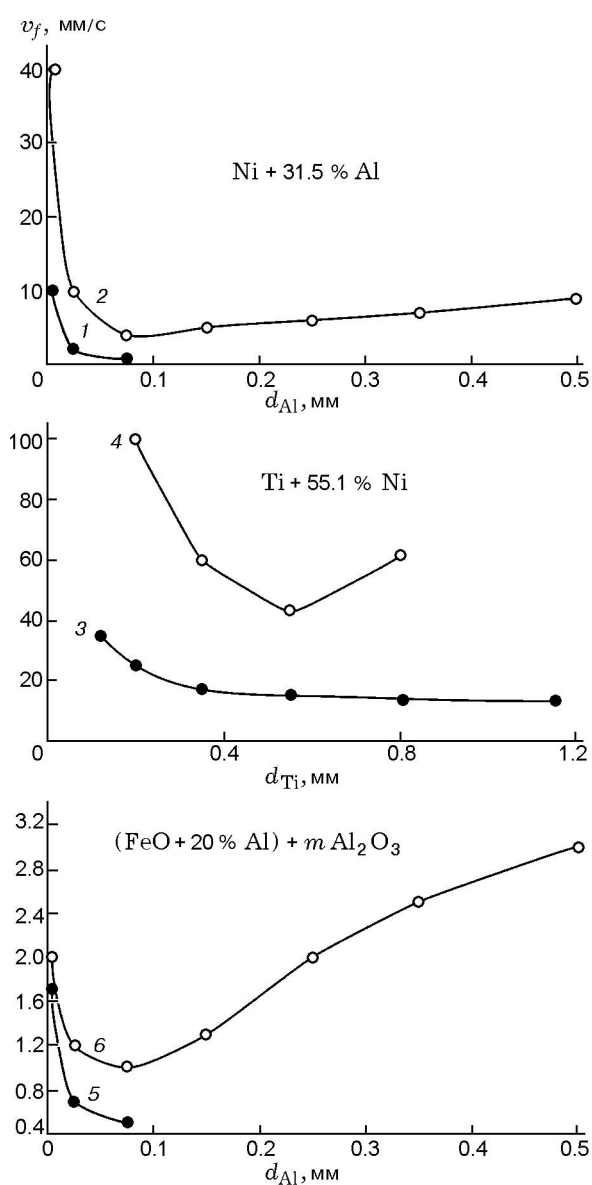


Рис. 5. Зависимости скорости горения смесей Ni + 31.1 % Al, Ti + 55.1 % Ni, (FeO + 20 % Al) + m Al₂O₃ от размера частиц Al, Ti: 1, 5, 6 — $T_0 = 293 \text{ K}$, 2 — $T_0 = 673 \text{ K}$, 3 — $T_0 = 773 \text{ K}$, 4 — $T_0 = 1173 \text{ K}$, 5 — $m = 25\%$, 6 — $m = 10\%$, $\rho_r = 0.40 \div 0.45$, $d_{\text{Ni}} = 25 \cdot 10^{-6} \text{ м}$

по закону $v_f \sim d^{-n}$, где $n = 0 \div 1$ [3]. В области $d_{\text{Al}} = (80 \div 500) \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $d_{\text{Ti}} = (450 \div 800) \cdot 10^{-6} \text{ м}$ реализуется участок «аномально» роста v_f с повышением d . Последний следует связывать с переходом горения из диффузионного в гидродинамический режим, характеризуемый резким возрастанием скорости массопереноса в реакционной волне.

При $T_0 = 2933 \text{ K}$ (Ni—Al), $T_0 = 773 \text{ K}$ (Ti—Ni), $m = 25\%$ (FeO—Al—Al₂O₃) продукты горения сохраняют заметную пористую структуру, т. е. плавление систем неполное. В этих условиях скорость v_f монотонно снижается с ростом d вплоть до предела горения. Отсутствие «аномального» участка зависимости $v_f(d)$ и гидродинамического режима реакции объясняется повышенной вязкостью жидких реагентов в волне горения из-за выделения твердых продуктов взаимодействия. Здесь в силу зависимости $\text{Re} \sim \eta^{-1}$, по-видимому, не достигаются условия турбулизации микротечений в расплавах.

Представляет интерес анализ характеристик теплового взрыва смеси Ni + 31.5 % Al при нагреве образцов в печи со скоростью $16 \div 18 \text{ K/с}$. Согласно таблице в случае смеси мелкодисперсных компонентов ($d_{\text{Ni,Al}} = 20 \cdot 10^{-6} \text{ м}$) скорость и величина взрывного разогрева возрастают вместе с начальной плотностью образца, что является типичным для диффузионного режима гетерогенной реакции. Это объясняется интенсификацией взаимодействия и повышением полноты превращений реагентов на стадии взрывного разогрева вследствие увеличения площади контакта исходных частиц.

Качественно иные характеристики наблюдаются в смеси крупнодисперсных компонентов — $d_{\text{Ni,Al}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ м}$. Здесь скорость и величина взрывного разогрева существенно уменьшаются с ростом плотности, что свидетельствует о пассивации химических процессов. Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен гидродинамическим режимом реакции, когда движущая сила лимитирующего процесса — конвекции Марангони — определяется площадью свободной поверхности расплав — газ. Последняя, являясь, по сути, поверхностью порового пространства смеси, снижается с увеличением относительной плотности, что ведет к уменьшению интенсивности конвективного массопереноса в ходе реакции.

Прямое наблюдение гидродинамического режима горения возможно в модельных биме-

Параметры теплового взрыва порошковой смеси
Ni + 31.5 % Al

Параметры	$d_{\text{Ni,Al}} = 0.02 \text{ мм}$		$d_{\text{Ni,Al}} = 1.60 \text{ мм}$	
	$\rho_{\text{r}} = 0.4$	$\rho_{\text{r}} = 0.9$	$\rho_{\text{r}} = 0.4$	$\rho_{\text{r}} = 0.9$
T_e , К	930	930	1 020	1 020
T_{max} , К	1 910	2 090	2 130	1 600
ΔT_e , К	980	1 160	1 110	580
Δt_e , с	1.9	0.9	5.7	11.7
$\Delta T_e / \Delta t_e$, К/с	520	1 290	190	50
Δt_c , с	16.2	5.9	6.6	17.9

При мечания. T_e — температура взрывного ускорения экзотермической реакции, фиксируемая по началу резкого саморазогрева образца и излому термограммы; T_{max} — максимальная температура взрывного разогрева; $\Delta T_c = T_{\text{max}} - T_e$ — максимальное изменение температуры в результате взрывного разогрева; Δt_e — время взрывного разогрева образца от T_e до T_{max} ; $\Delta T_c / \Delta t_e$ — скорость взрывного разогрева; Δt_c — время остывания образца от T_{max} до 1270 К.

таллических системах Ti—Ni, Ni—Al, представляющих собой скрутки проволоки соответствующих металлов диаметром $d = 0.35 \times 10^{-3}$ м. Процесс инициируется при нагреве скруток прямым пропуском электрического тока до точки плавления Al (система Ni—Al) и Ni (система Ti—Ni). Реакционная волна возникает вблизи специальной петли на проволоках и представляет собой жидкую металлическую каплю, нагретую до температуры $2\,200 \div 2\,700$ К, стационарно перемещающуюся по скрутке со скоростью $v_f = 0.18$ м/с (система Ni—Al), $v_f = 0.02$ м/с (система Ti—Ni). Внутри капли за счет действия сил поверхностного натяжения спонтанно перемешиваются расплавы металлов, поступающих из проволок (рис. 6). Процессы тепло- и массопереноса в волне не зависят от гравитации, о чем свидетельствует совпадение значений v_f при распространении горения по скрутке вверх и вниз.

Коэффициент массопереноса в волне горения можно оценить, исходя из баланса характерных времен прогрева проволок ($\approx a/v_f^2$) и смещения расплавов ($\approx d^2/D$). Отсюда с использованием справочных данных [15] $a_{\text{Al}} = 7 \cdot 10^{-5}$ м²/с, $a_{\text{Ni}} = 1 \cdot 10^{-6}$ м²/с, $a_{\text{Ti}} = 7 \cdot 10^{-6}$ м²/с следует $D \approx 10^{-5}$ м²/с (система Ti—Ni), $D \approx 10^{-5} \div 10^{-3}$ м²/с (система Ni—Al). Полученные параметры массопереноса значи-

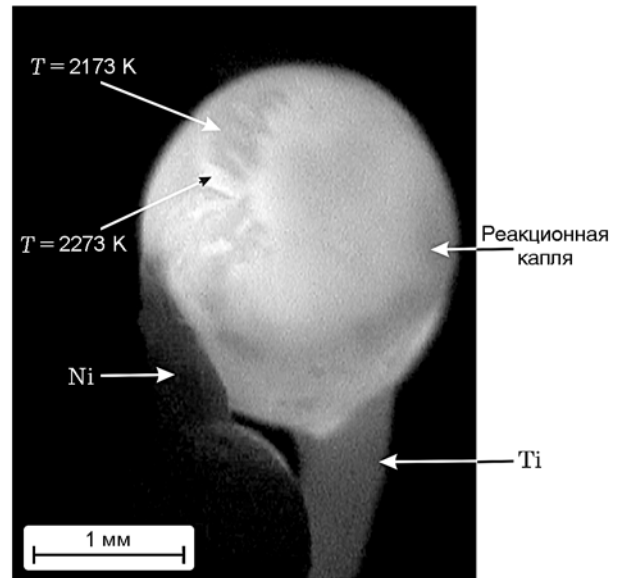


Рис. 6. Фотография волны горения проволочной скрутки Ti—Ni

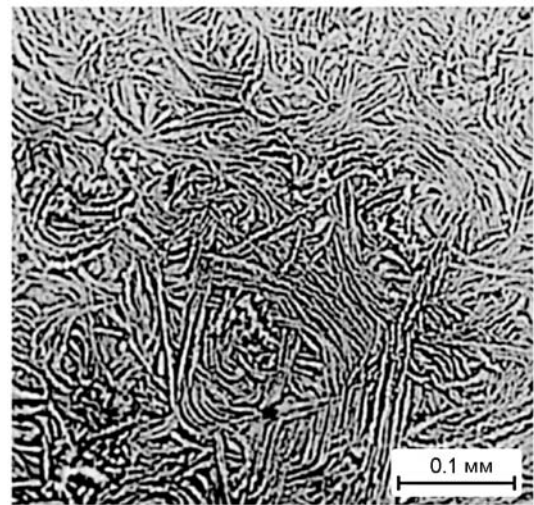


Рис. 7. Ячеистая микроструктура закаленного продукта горения проволочной скрутки Ni—Al (светооптическая фотография шлифа)

тельно превышают известные коэффициенты молекулярной диффузии в расплавах.

Следствием интенсивного конвективного массопереноса являются вихреобразные температурные неоднородности, наблюдаемые на поверхности реакционной капли в процессе горения, где различия температуры достигают 100 К (см. рис. 6). Неоднородности объясняются наличием локальных турбулентных ячеек

в расплаве, внутри которых скорость тепло-выделения определяется турбулентной диффузией, а отвод тепла за пределы ячеек — теплопроводностью, что формулируется условием $Le = D/a \geq 1$ (Le — число Льюиса).

Исследования закаленного продукта горения показывают, что материал формируется в виде упорядоченной системы более или менее правильных многогранников, образованной разнонаправленной текстурой сплава (рис. 7). Последняя, по-видимому, отражает структуру конвективных циркуляционных ячеек Марангони внутри реакционной капли, где линии тока жидкости в ячейках задают направление текстуры конечного кристаллизованного материала. Ячеистая самоорганизация потоков жидкости (вода, органика) хорошо известна как при естественной гравитационной, так и при капиллярной конвекции [16, 17], однако наблюдаемый случай отличается весьма малым размером ячейки ($\leq 10^{-4}$ м), что, вероятно, связано со спецификой металлических систем.

ВЫВОДЫ

- На примере порошковых смесей Ti—V—Cu, FeO—Al—Al₂O₃, Ni—Al, Ti—Ni и модельных биметаллических композиций экспериментально подтверждено наличие эффектов капиллярной конвекции в волне горения, включающих фильтрационное перераспределение расплава на масштабе волны и гидродинамическое перемешивание жидких реагентов.

- Показано, что капиллярные гидродинамические процессы могут быть причиной аномального повышения скорости горения с ростом размера частиц смеси; температурных неоднородностей; нестационарного режима горения; градиентной и ячеистой структуры продуктов взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попель С. И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994.
2. Шкиро В. М., Боровинская И. П. Капиллярное растекание жидкого металла при горении смесей титана с углеродом // Физика горения и взрыва. 1976. Т. 34, № 6. С. 945–948.
3. Некрасов Е. А., Максимов Ю. М., Зиядинов М. Х., Штейнберг А. С. Влияние капиллярного растекания на распространение волны горения в безгазовых системах // Физика горения и взрыва. 1978. Т. 14, № 5. С. 26–32.
4. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Мержанов А. Г. О влиянии капиллярного растекания на горение безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 6. С. 10–15.
5. Саламатов В. Г., Цыба Г. А., Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М. Тепловизионная система определения динамических температурных полей в процессах СВС // Измерит. техника. 2002. № 9. С. 41–45.
6. Кирдяшкин А. И., Максимов Ю. М., Горенко Л. К. и др. Особенности конвективного движения расплава в волне горения порошковых смесей // Проблемы горения и взрыва: Материалы IX Симпоз. по горению и взрыву. М.: ИХФ АН СССР, 1989. С. 12–13.
7. Maximov Yu. M., Kirdyashkin A. I. Effect of structural transformations on combustion — wave propagation // Intern. J. of SHS. 1992. V. 1, N 2. P. 179–185.
8. Андронов В. Н., Чекин Б. В., Нестеренко С. В. Жидкие металлы и шлаки: Справочное издание. М.: Металлургия, 1977.
9. Смоляков В. К. О «шероховатости» фронта безгазового горения // Физика горения и взрыва. 2001. Т. 37, № 3. С. 33–44.
10. Максимов Ю. М., Пак А. Т., Лавренчук Г. В. и др. Спиновое горение безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 3. С. 156–159.
11. Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т., Кучкин М. Н. Режимы неустойчивого горения безгазовых систем // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 4. С. 51–58.
12. Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П. Новые явления при горении конденсированных систем // Докл. АН СССР. 1973. Т. 203, № 4. С. 892–894.
13. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952.
14. Kirdyashkin A. I., Maximov Yu. M., Kitler V. D. Investigation on contact interaction of metals under nonisothermic condition // Intern. J. of SHS. 1998. V. 7, N 2. P. 147–159.
15. Физические величины: Справочник / А. П. Бабищев, Н. А. Бабушкина и др. Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейликова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
16. Эккерт Э. Р., Дрейк Р. М. Теория тепло- и массопереноса. М.: Госэнергоиздат, 1961.
17. Линде Х., Шварц П., Вильке Х. Диссипативные структуры и нелинейная кинетика неустойчивости Марангони // Гидродинамика межфазных поверхностей. М.: Мир, 1984. С. 79–116.

Поступила в редакцию 18/VIII 2006 г.