

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Назарчук, Л. Н. Механошина. Порошковая металлургия, 1964, 2, 46.
2. Т. Я. Косолапова. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.
3. L. M. Litz, R. A. Mercuri. J. Electrochem. Soc., 1963, 110, 921.
4. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов. Зав. лаб., 1950, 16, 1423.
5. M. K. King. Comb. Sci. Techn., 1972, 5, 4, 1955.
6. А. Н. Золотко, Л. А. Клячко. ФГВ, 1979, 15, 3.
7. А. Н. Золотко, Т. А. Яковлева, С. А. Киро. XIII Всес. конф. по вопросам испарения, горения и газовой динамики дисперсных систем. Одесса, 1979.
8. Е. А. Золотарь, Е. С. Озеров. ФГВ, 1973, 9, 4.
9. Т. В. Виленский, Д. М. Хэмалян. Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1979.
10. Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
11. J. A. Simmons, W. Baumann. WSS/CI Meeting, Denver, 1971, Paper № 71—21.
12. A. Масек, J. M. Semple. WSS/CI Meeting, Denver, 1971, Paper № 71—21.

### О ВЛИЯНИИ КАПИЛЛЯРНОГО РАСТЕКАНИЯ НА ПРОЦЕСС ГОРЕНИЯ БЕЗГАЗОВЫХ СИСТЕМ

*А. И. Кирдяшкин, Ю. М. Максимов, А. Г. Мержанов*  
(Томск)

При горении смесей порошков твердых веществ часто встречаются случаи, когда часть реагентов в ходе взаимодействия плавится и тем самым создаются условия для капиллярного растекания образующейся жидкости по порам в реакционной смеси. Процесс фильтрации легкоплавкого реагента сопровождает горение металлотермических смесей [1], СВ-синтез карбида титана [2], воспламенение и горение титановых и циркониевых нитей, покрытых слоем сажи [3].

В работах [4, 5] показано, что в результате капиллярного растекания легкоплавкого реагента может происходить уменьшение масштаба гетерогенности смеси, что оказывает существенное воздействие на механизм распространения волны горения. Установлены два качественно различных режима горения: диффузионный и капиллярный [5]. В капиллярном режиме скорость процесса определяется скоростью фильтрации легкоплавкого реагента между мелкодисперсными частицами тугоплавкого компонента. В диффузионном режиме ведущей стадией горения является процесс диффузионного смешения реагентов. Согласно расчетам [5], диффузионный режим реализуется при достаточно малых размерах частиц исходного легкоплавкого реагента, и по мере их увеличения осуществляется переход к капиллярному режиму.

Возможный путь экспериментального изучения влияния капиллярного растекания на процесс горения — сравнение закономерностей горения смесей, в значительной степени отличающихся плотностью и дисперсностью исходных компонентов. Настоящая работа посвящена такому исследованию на системах Ti—В и Ti—С, где, как показано в [2, 6], возможен эффект растекания титана. Размер частиц титана ( $d_{Ti}$ ) в опытах менялся от 20 до 1650 мкм, относительная плотность ( $\rho_{отп}$ ) — от 0,35 до 0,7.

С целью непосредственного воздействия на процесс фильтрации легкоплавкого реагента в работе изучено горение смесей в условиях высокочастотных механических колебаний. Сущность этого воздействия основывается на известном эффекте ускорения движения жидкости по капиллярам при возбуждении в ней ультразвуковых вибраций [7]. С помощью

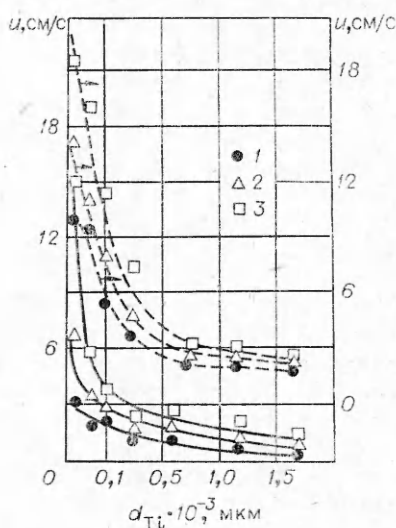
ультразвука можно в десятки раз увеличивать скорость капиллярного растекания, и в связи с этим открывается возможность регулирования скорости горения в условиях лимитирующего действия фильтрации легкоплавкого реагента.

Для проведения опытов использовались порошки титана марок ПТС ПТЭС-1, ПТЭК-0, сажи ПМ-15, бора аморфного с содержанием основного вещества 98,8%, бора кристаллического. Порошки исходных реагентов смешивались в соотношениях, отвечающих образованию стехиометрических соединений  $TiB_2$  и  $TiC$ , и прессовались в виде цилиндрических образцов. Диаметр образцов для смесей с размером частиц титана  $>100$  мкм был равен 20 мм, а для  $d_{Ti} < 100$  мкм — 10 мм. В отдельных случаях смесь запрессовывалась в стальные стаканы с внутренним диаметром 20 и толщиной стенки 5 мм. На боковой поверхности стакана имелась щель для фоторегистрации. Образцы сжигались в обычных условиях и при воздействии ультразвуковых колебаний. В первом случае опыты проводились в бомбе постоянного давления в атмосфере аргона при давлении 5–6 атм. Начальная температура образцов  $T_0$  варьировалась с помощью электрической печи сопротивления, установленной внутри бомбы, и измерялась с помощью вольфрам-ренийевой термопары.

В опытах с «озвучиванием» смесь запрессовывалась в стальной стакан, который приводился в контакт с излучающей поверхностью магнетострикционного преобразователя ПМС-15А. Преобразователь питался от ультразвукового генератора УЗГ-2-4. После включения генератора ультразвуковые вибрации частотой 18 кГц, вырабатываемые преобразователем, передавались стакану со смесью. Смесь зажигалась с помощью электроспиральи и поджигающего состава. Весь процесс осуществлялся в токе аргона. В тех же условиях для сравнения проводились опыты без включения генератора. Во всех случаях скорость горения определялась с помощью фоторегистратора ФР-14. Конечные продукты изучались с помощью рентгенофазового, химического и металлографического анализов.

В результате рентгенофазового анализа выяснено, что независимо от дисперсности исходных реагентов основными продуктами взаимодействия смесей  $Ti + 2B$  и  $Ti + C$  являются фазы  $TiB_2$  и  $TiC_{1-x}$ . В случае сжигания смесей с крупными частицами титана кроме перечисленных фаз в продуктах горения обнаружено заметное количество свободного титана. При изучении поперечного размера сгоревших образцов с  $d_{Ti} > 100$  мкм обнаружено, что структурно материал состоит из плотного продукта и полостей. По формам и размерам полости совпадают с частицами титана в исходной смеси.<sup>1</sup> Анализ полученной структуры позволяет предположить, что в ходе горения исследуемых систем происходило плавление и капиллярное растекание титана по участкам смеси, занятым бором или углеродом, а на месте титана оставались полости.

Рис. 1. Зависимости скорости горения смесей  $Ti + 2B$  (штриховые кривые) и  $Ti + C$  (сплошные) от размеров частиц титана.  
 $T, ^\circ C$ : 1 — 20, 2 — 200, 3 — 400.



<sup>1</sup> Аналогичная макроструктура продукта также наблюдалась ранее на системе  $Ti - C$  [2].

На рис. 1 для различных  $T_0$  представлена зависимость скорости горения составов Ti + 2B и Ti + C от дисперсности частиц титана. С ростом  $d_{Ti}$  увеличивается характерное время растекания легкоплавкого реагента, в зоне реакции образуются участки с избыточным содержанием одного из компонентов, что приводит к сильному торможению тепловыделения и уменьшению скорости горения.

Из рис. 1 видно, что с увеличением  $d_{Ti}$  чувствительность скорости горения к изменению  $T_0$  заметно падает. Этот вывод также следует из оценок температурных коэффициентов скорости горения  $K_T = \partial \ln u / \partial T_0 = \Delta \ln u / \Delta T_0$ , которые для смесей с крупным титаном оказались меньше, чем для смесей с мелким титаном.

Состав	$d_{Ti}$ , мкм	$K_T \cdot 10^3$ , град <sup>-1</sup>
Ti+2B	~20	1,6
Ti+2B	~1650	0,5
Ti+C	~20	4,0
Ti+C	~1650	3,4

Необходимо отметить, что вследствие газовой выделения горение смесей с  $d_{Ti} < 100$  мкм происходило со значительным удлинением образцов, которое с ростом  $T_0$  приводило даже к разрушению последних. Поскольку объемные изменения во фронте могли вызвать затруднения в передаче тепла и уменьшение скорости горения, то приведенные значения  $K_T$  для  $d_{Ti} \sim 20$  мкм следует считать скорее нижними оценками этих величин.

Согласно [4],  $K_T = E/2RT_*$ , где  $E$  — энергия активации горения,  $T_*$  — температура во фронте, определяющая скорость горения. Уменьшение  $K_T$  может происходить как за счет уменьшения  $E$ , так и за счет увеличения  $T_*$ . Поскольку с ростом  $d_{Ti}$  максимальная температура горения, а следовательно, и  $T_*$  для исследуемых составов понижается [8], то изменение  $K_T$  вероятнее всего связано с переходом ведущей стадии горения от сильноактивированного процесса реакционной диффузии (Ti + 2B,  $E = 72$  ккал/моль; Ti + C,  $E = 61$  ккал/моль [8]) к слабоактивированному. К последнему можно отнести капиллярное растекание титана. Согласно данным [9], энергия активации капиллярного растекания жидких металлов определяется энергией активации вязкого течения и составляет  $1 \div 5$  ккал/(г · атом).

Слабая активация, а также сильное торможение реакции приводят к тому, что распространение фронта при больших  $d_{Ti}$  происходит с широкой зоной реакции. Основное превращение вещества происходит в зоне догорания, конечная глубина превращения в которой может существенно отличаться от единицы. На рис. 2 представлены зависимости относительного содержания свободного углерода  $\epsilon$  ( $\epsilon = C_{своб}/C_{общ} \cdot 100\%$ ) в продуктах горения смеси Ti + C от размера частиц титана. Видно, что с ростом  $d_{Ti}$  степень недогорания увеличивается. При  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  капиллярное смешение реагентов происходит лишь частично. Об этом свидетельствует и наличие оплавленных частиц титана на шлифах сгоревших образцов. Последнее, по-видимому, связано с тем, что к моменту, когда температура в зоне догорания вследствие теплопотерь снижается до  $T = T_{пл}$ , жидкий титан затвердевает, не успевая перемешаться с углеродом. С ростом  $T_0$  титан растекается полнее, обеспечивая тем самым большие глубины превращения.

Известно, что зависимость скорости горения многих безгазовых систем от плотности имеет максимум [6, 8, 10]. В [5] показано, что в диффузионном режиме при достаточно малых размерах частиц легкоплавкого реагента максимальная скорость горения реализуется при таком значении плотности, когда объем пор в смеси равен объему легкоплавкого компонента. Если эти объемы различаются, процесс взаимодействия ог-

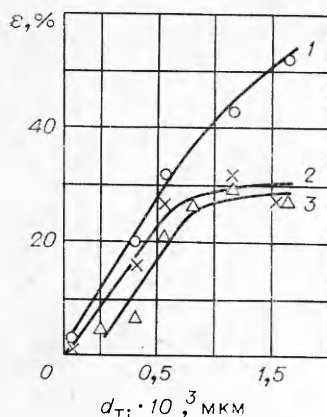


Рис. 2. Зависимости относительного содержания свободного углерода в продуктах горения смеси Ti+C от размеров частиц титана.

T, °C: 1 — 20, 2 — 400, 3 — 600.

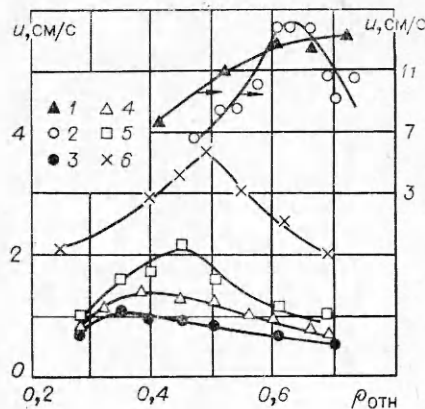


Рис. 3. Зависимости скорости горения смеси Ti+2B от исходной плотности.

$d_{Ti}$ , мкм: 1 — 20, 2 — 20 ( $d_B=1$  мкм [6]), 3 — 1650, 4 — 1150, 5 — 820, 6 — 300.

раничен тем, что либо не весь легкоплавкий реагент может разместиться в порах между частицами тугоплавкого мелкодисперсного реагента, либо часть пор остается незаполненной. Оставшиеся не перемешанные реагенты могут служить стоком тепла, понижая тем самым скорость горения.

Относительное значение оптимальной плотности бинарной смеси, согласно [5], имеет вид

$$\rho_* = \frac{\mu_{л}/\rho_{л} + \nu\mu_{т}/\rho_{т}}{\mu_{л}/\rho_{л} + \mu_{л}'/\rho_{л}' + \nu\mu_{т}/\rho_{т}}$$

где  $\mu_{л}/\rho_{л}$ ,  $\nu\mu_{т}/\rho_{т}$  — соответственно объемы легкоплавкого и тугоплавкого компонентов в 1 моле смеси;  $\mu_{л}'/\rho_{л}'$  — объем жидкого компонента, равный объему пор;  $\mu_{л}$ ,  $\mu_{т}$ ,  $\rho_{л}$ ,  $\rho_{т}$  — соответственно атомные массы и плотности исходных компонентов;  $\rho_{л}'$  — плотность жидкого компонента;  $\nu$  — стехиометрический коэффициент. Для смесей Ti+2B и Ti+C расчетные значения (0,61 и 0,56) хорошо согласуются с экспериментальными данными (0,63 для Ti+2B [6] и 0,56 для Ti+C [10] при  $d_{Ti} \sim 20$  мкм,  $d_C \sim 0,1$  мкм,  $d_B \sim 1$  мкм).

С увеличением размеров частиц титана максимум в зависимости  $u(\rho_{отн})$  для смеси Ti+2B смещается в сторону меньших  $\rho_*$  (рис. 3). Подобное изменение наблюдается и на смесях Ti+C. Последнее обусловлено усилением влияния растекания титана на скорость горения. Поскольку скорость фильтрации жидкого титана  $\sim 1/\rho_{отн}$ , то максимальные значения скорости горения реализуются при меньших плотностях.

Проведенный химический анализ сгоревших образцов системы (рис. 4) указывает на то, что величина недогорания в составах с крупным титаном растет с увеличением плотности, тогда как при горении составов с мелким титаном зависимость  $\varepsilon(\rho_{отн})$  имеет минимум при  $\rho_{отн} \approx \rho_* = 0,56$ , который соответствует максимальной скорости горения [10]. В последнем случае растекание мелких частиц титана ( $d_{Ti} \sim 20$  мкм) успевает полностью завершиться в ходе горения и минимальное значение  $\varepsilon$ , согласно [5], соответствует наилучшим условиям капиллярного перемешивания реагентов, когда объем пор в смеси равен объему титана, т. е.  $\rho_{отн} \approx \rho_*$ . Для крупных же размеров частиц время, необходимое для полного растекания, достаточно велико, поэтому титан растекается лишь частично. Уменьшение плотности приводит к увеличению полноты

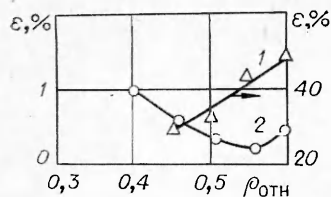


Рис. 4. Зависимости относительного содержания свободного углерода в продуктах горения смеси Ti+C от исходной плотности.

1 —  $d_{Ti} \sim 1150$  мкм, 2 —  $d_{Ti} \sim 20$  мкм [10].

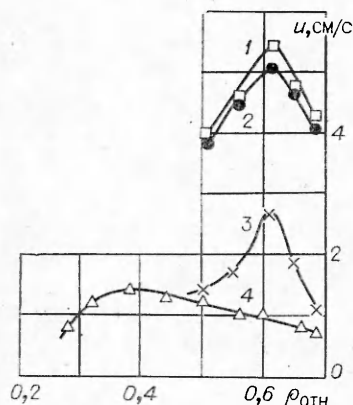


Рис. 5. Зависимости скорости горения смеси Ti+2V от исходной плотности в обычных условиях (1, 4) и при воздействии ультразвука (2, 3).

к диффузионному, поэтому увеличение скорости растекания жидкого титана в поле ультразвука не оказывает заметного влияния на скорость горения.

Скорость горения смеси с  $d_{Ti} \sim 1100$  мкм (см. рис. 5, 3, 4) при воздействии ультразвука заметно возрастает. Положение максимума в зависимости  $u(\rho_{отн})$  для крупных частиц в поле ультразвука соответствует значению  $\rho_* = 0,61$ , характерному для диффузионного режима. Можно предположить, что в «озвученных» образцах реализуется промежуточный режим от капиллярного к диффузионному. По-видимому, существует такое критическое значение мощности генератора, начиная с которого можно полностью перевести режим горения с капиллярного в диффузионный. Отсюда следует вывод о возможности управления процессом посредством ультразвуковых колебаний.

Авторы благодарны Е. А. Некрасову за полезное обсуждение работы.

Поступила в редакцию  
23/XII 1980

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Дубровин.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка. 1975, 29.
2. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская. ФГВ, 1976, 12, 6, 945.

3. С. Г. Вадченко, Ю. М. Григорьев, А. И. Мержанов. ФГВ, 1976, 12, 5, 676.
4. Б. И. Хайкиц.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975, 227.
5. Е. А. Некрасов, Ю. М. Максимов и др. ФГВ, 1978, 14, 5, 26.
6. А. Г. Мержанов. Закономерности и механизм горения пиротехнических смесей титана и бора. Препринт, Черноголовка, 1978.
7. Е. Г. Коновалов, И. Н. Германович. Докл. АН СССР, 1962, 6, 8, 492.
8. Т. С. Азатян. Канд. дис. М., 1979.
9. В. Н. Еременко, Н. Д. Лесник.— В сб.: Поверхностные явления в металлах и сплавах и их роль в порошковой металлургии. Киев, 1961.
10. В. М. Шкиро, И. П. Боровинская.— В сб.: Процессы горения в химической технологии и металлургии. Черноголовка, 1975.

## ВИБРАЦИОННОЕ ГОРЕНИЕ ГАЗОВЗВЕСЕЙ

*С. В. Горошин, В. Г. Шевчук, Н. Д. Агеев*

*(Одесса)*

Вибрационному горению гомогенных газовых смесей, представляющему собой автоколебательный процесс, возникающий из-за взаимодействия собственных акустических колебаний системы и скорости тепловыделения во фронте горения, посвящена обширная литература (см., например, [1]). Вибрационное горение газовзвесей твердых частиц вообще не исследовалось, за исключением работы [2], в которой отмечается сам факт существования вибрационного режима распространения фронта пламени в аэровзвеси декстрина.

Как известно [3], при горении газовых смесей возникновение вибрационного пламени наблюдается (при фиксированных экспериментальных условиях) только в определенной области значений концентрации горючего, причем эта область значительно уже концентрационных пределов распространения пламени. Для газовзвесей помимо массовой концентрации горючего другим параметром, способным оказать существенное влияние на характеристики вибрационного горения, является размер частиц.

Цель настоящих экспериментальных исследований — выяснение основных качественных особенностей вибрационного горения аэровзвесей частиц магния и алюминия в сравнении с аналогичным режимом в гомогенных газовых смесях и, в частности, определение пределов возникновения и характеристик вибрационного горения газовзвеси в зависимости от концентрации и размера частиц.

### Методика экспериментальных исследований

Для исследования вибрационных характеристик горения газовзвесей использовалась экспериментальная установка (подробное описание приведено в [4]) с рабочей частью в виде вертикальной, закрытой с одного конца трубы (длина 3,5, диаметр 0,056 м, взвесь поджигают у нижнего открытого конца трубы), дополненная схемами регистрации колебаний давления и светимости фронта горения (рис. 1).

Колебания давления регистрировались конденсаторным микрофоном МКЭ-100, смонтированным в боковую стенку распылителя, присоединенного к верхнему срезу реакционной стеклянной трубы. Во избежание фазовых искажений сигнала, трансформаторный выход усилителя мощности микрофона (УС-1) был заменен на потенциальный. Дополнительно усиленный по амплитуде усилителем УС-3 сигнал подавался на один из гальванометров светолучевого осциллографа П004М1.